JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN
DER
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN
VON

O. WALLACH, C. GRAEBE, TH. ZINCKE,
R. WILLSTÄTTER UND W. WISLICENUS.

BAND 427.

LEIPZIG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG
1922.

Digitized by Google

Chemistry Lib.

Digitized by Google

QD 1
J9
v. 427
CHEMISTRY
LIBRARY
BIOCHEM.
LIBRARY

Inhaltsanzeige des 427. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.:

Madelung, W., und E. Kern, Über Dicyanamid . . . 1
Dieselben, Über Tricyanmelamin 26
Madelung, W., Über Fragen der Konstitution und Funktion von Elektrolyten 35

Zweites und drittes Heft.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Bayrischen Akademie der Wissenschaften in München:

Willstätter, Richard, und Fritz Racke, Zur Kenntnis des Invertins. (Zweite Abhandlung) 111

Mitteilung aus dem Laboratorium des Hofmannhauses:

Jacobson, Paul, Weitere Experimentalbeiträge zur Kenntnis der Umlagerung von Hydrazoverbindungen . 142

Aus dem Chemischen Institut der Universität zu Marburg:

Zincke, Th., und H. Greune, Über Sulfaminphthalsäure und Sulfimidphthalsäure 221

M644479

Digitized by Google

Seite

Aus dem Chemischen Institut der Universität Freiburg i. Br.:

Skita, A., Über Konfigurationsbestimmungen bei stereoisomeren Hexamethylenen 255

Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig:

Fries, K., und F. Kerkow, Über lineares (Benzo-naphtho)-parathiazin 281

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN DER CHEMIE.

427. Band.

[Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.]

Über Dicyanamid;

von *W. Madelung* und *E. Kern.*[1])

(Eingelaufen am 31. Oktober 1920.)

Die im folgenden beschriebenen Untersuchungen bezwecken einen Beitrag zu bilden zur Beantwortung der Frage nach dem Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und elektrochemischen Eigenschaften der Verbindungen. Seit den klassischen Untersuchungen Ostwalds über die Affinitätsgröße organischer Säuren sind eine große Zahl von Untersuchungen über dieses Thema erschienen, die Fülle beigebrachten Materials hat jedoch bisher wohl eine Reihe von Zusammenhängen aufgedeckt, aber noch nicht zur Aufstellung einer zureichenden, weil allgemein gültigen, Hypothese geführt, die die besonderen elektrochemischen Eigenschaften anorganischer wie organischer Verbindungen einheitlich als Funktion bestimmter konstitutioneller Eigenschaften erkennen lassen. Allgemein gültige Schlüsse lassen sich nun in erster Linie dann ziehen, wenn man die Wirkung bestimmter Gruppen mit besonders ausgeprägten reaktivierenden Eigenschaften in einer größeren Zahl von Verbindungen möglichst einfacher Zusammensetzung miteinander vergleicht.

[1]) Vgl. die gleichnamige Inauguraldissertation von E. Kern, Freiburg i. Br. 1919.

Digitized by Google

Für derartige Untersuchungen scheinen die Cyanverbindungen besonders geeignet zu sein, weil einerseits die Cyangruppe eine der wirksamsten reaktiven Gruppen ist, die wir kennen, sie andererseits aber infolge ihrer Reaktionsfähigkeit leicht in die verschiedensten Umwandlungsprodukte von z. T. ebenfalls ausgeprägten elektrochemischen Eigenschaften verwandelt wird. Eine genaue Kenntnis der Cyanverbindungen des Ammoniaks schien uns besonders erwünscht, ist doch das Ammoniak und die Aminogruppe die Atomkombination, die die stärkste reaktivierende Wirkung im umgekehrten Sinne wie die Cyangruppe zeigt. Das Cyanamid kann man daher als den Prototyp einer Verbindung betrachten, in der negative und positive Gruppen miteinander vereinigt sind, und sich daher die Wirkung der einzelnen Gruppen gewissermaßen gegenseitig aufhebt. Es erschien uns daher als Aufgabe von hohem Interesse zu untersuchen, welche Erscheinungen auftreten, wenn in die Molekel des Cyanamids ein zweiter Cyanrest eintritt.

Das Dicyanamid, $NH(CN)_2$, ist trotz seiner einfachen Zusammensetzung bis jetzt noch unbekannt. Versuche zu seiner Darstellung sind beschrieben worden, die aber nicht zum Ziele führten. So ließen Zech und Dehmel[1]) auf freies Cyanamid Bromcyan einwirken in der Meinung, dieses müsse in der gleichen Weise wie bei seinem ersten Einwirken auf Ammoniak, ein zweites Mal reagieren. Sie erhielten das Bromcyan unverändert zurück, während sich das Cyanamid polymerisierte.

Eine Verbindung von der Zusammensetzung des Dicyanamids glaubte Bannow[2]) beobachtet zu haben. Er gibt an, beim Zusammenschmelzen von Kaliumcyanid mit Paracyan bzw. Quecksilbercyanid und Erhitzen auf Rotglut geringe Mengen einer in Nadeln krystallisierenden Verbindung erhalten zu haben, die er für eine solche der

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 249 (1878).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **4**, 254 (1871); **13**, 2201 (1880).

Digitized by Google

Zusammensetzung C_2N_3K hielt, da er daraus mit Silbernitrat eine auf C_2N_3Ag stimmende Silberverbindung erhielt. Die von Bannow erhaltenen salzartigen Verbindungen sind aber nicht solche des Dicyanamids, sondern, wie im folgenden gezeigt werden wird, Polymere desselben.

Die Eigenschaften des Dicyanamids und damit der geeignetste Weg zu seiner Darstellung ließen sich bis zu einem gewissen Grade voraussehen. Wir wissen aus zahlreichen Beobachtungen, daß sich durch mehrfache Einführung von im gleichen Sinne reaktivierenden Gruppen saure oder basische Eigenschaften sowohl hervorrufen wie auch, wenn schon vorhanden, enorm steigern lassen. Wir wollen hier nur die Verbindungen ins Auge fassen, die durch Eintritt einer oder mehrerer Cyangruppen in die Wasserstoffverbindungen der Metalloide entstehen.

CH_4	—	—	—
CH_3Cy	NH_3	—	—
CH_2Cy_2	NH_2Cy	SH_2	—
$CHCy_3$	$NHCy_2$	SHCy	ClH
—	—	SCy_2	ClCy

Wenn wir, wie es in obiger Tabelle geschieht, diejenigen Verbindungen in eine Reihe stellen, die neben den als reaktivierend angenommenen Cyangruppen und den an erster Stelle die Wasserstoffverbindung bildenden Atomen verschiedener Elemente stets die gleiche Zahl von Wasserstoffatomen enthalten, so bemerken wir, daß diese Verbindungen sich in ihren Eigenschaften weitgehend entsprechen. Beim Methan erhält man erst bei Eintritt zweier Cyangruppen, im Malonitril, einen ähnlichen Effekt wie beim Ammoniak beim Eintritt einer einzigen Cyangruppe, im Cyanamid, und beide Cyanverbindungen entsprechen dann in ihren Eigenschaften dem Schwefelwasserstoff; es sind Verbindungen, die alle etwa in gleichem Maße zur Salzbildung befähigt, aber doch zu

Digitized by Google

schwach sauer sind, um in wäßriger Lösung saure Reaktion hervorzurufen. Wenn man eine weitere Cyangruppe in diese Verbindungen einführt, so zeigt sich im Falle des Methanderivates, daß hier (im Cyanoform) eine der stärksten organischen Säuren vorliegt, die nach den Untersuchungen von Hantzsch und Osswald[1]) mit den starken anorganischen Säuren in eine Reihe zu stellen ist, während man schon aus den Untersuchungen von Ostwald[2]) vom Rhodanwasserstoff, dem cyansubstituierten Schwefelwasserstoff, weiß, daß er in seiner Stärke an den in obiger Tabelle in der gleichen Reihe stehenden Chlorwasserstoff vollkommen heranreicht. Auch die wasserstofffreien Verbindungen Chlorcyan und Schwefelcyan zeigen weitgehende Analogien in ihrem Verhalten, denen man nach den neuesten Untersuchungen von Söderbäck[3]) auch noch diejenigen zwischen freien Halogenen und freiem Rhodan zur Seite stellen könnte. Das Dicyanamid bildete nun bisher ein fehlendes Glied in dieser Reihe, und man konnte daher wohl mit einiger Wahrscheinlichkeit voraussetzen, daß seine Eigenschaften denjenigen seiner Nachbarn in der obigen Tabelle entsprechen würden. Diese Eigenschaften sind aber neben den sehr stark sauren Eigenschaften gekennzeichnet durch eine besonders große Unbeständigkeit der freien Wasserstoffverbindungen. Während freies Cyanoform bisher überhaupt nicht isoliert werden konnte, ist Rhodanwasserstoff nur im Kältegemisch beständig und polymerisiert bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell. Es war daher auch für das Dicyanamid das Gegebene, nicht nach der freien Verbindung, sondern nach den beständigeren Salzen zu suchen.

Es ist uns gelungen, eine ebenso einfache wie ausgiebige Methode zur Darstellung von Natriumdicyanamid,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 641 (1899).
[2]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **32**, 305 (1885).
[3]) Diese Annalen **419**, 217 (1919).

Digitized by Google

ausgehend vom technischen Dinatriumsalz des Cyanamids, zu finden. Läßt man nämlich unter Kühlung Bromcyan auf eine wäßrige Lösung dieser Verbindung einwirken, bis die zuerst alkalische Reaktion der Lösung neutral geworden ist, so erhält man beim Eindampfen auf dem Wasserbade das Natriumsalz des Dicyanamids in guter Ausbeute. Es krystallisiert in Nädelchen aus und läßt sich von dem gleichfalls entstehenden Natriumbromid infolge seiner geringeren Löslichkeit leicht trennen und aus Alkohol umkrystallisieren.

In hiervon abweichender Weise reagiert Cyanamid, das in absolut alkoholischer Lösung zunächst mit einer zur Bildung des Dinatriumsalzes hinreichenden Menge Natriumalkoholat und darauf, wie für die wäßrige Lösung beschrieben, mit Bromcyan versetzt wird. Diese Versuchsanordnung war übrigens die erste, da wegen der hydrolytischen Dissoziation des Dinatriumcyanamids in wäßriger Lösung Komplikationen vermutet wurden. Als Reaktionsprodukt konnte neben Natriumdicyanamid und Natriumbromid ein weiteres Natriumsalz von der Zusammensetzung eines alkoholhaltigen Natriumdicyanamids isoliert werden. Diese Verbindung ist jedoch nicht einfaches krystallalkohol-haltiges Natriumdicyanamid, denn letztere Verbindung wird beim Krystallisieren aus Alkohol stets alkoholfrei erhalten. Immerhin ist auch bei der alkoholhaltigen Verbindung der Alkohol nicht sehr fest gebunden, denn schon beim Umkrystallisieren wurde teilweise alkoholfreies Natriumdicyanamid zurückerhalten, und mit manchen Schwermetallsalzen, wie denen des Silbers und Kupfers, erhält man direkt Fällungen des Dicyanamidsalzes. Trotzdem sind auch im chemischen Verhalten deutliche Unterschiede vorhanden, so reagiert die alkoholhaltige Verbindung schwach alkalisch, während das Natriumdicyanamid völlig neutrale Reaktion zeigt. Es scheint demnach ein Mol. Alkohol, wenn auch leicht abspaltbar, doch chemisch gebunden zu sein, entsprechend der Formel

Digitized by Google

$$NC{-}N{-}C{:}NH$$
$$\quad\;|\quad\;|$$
$$\quad Na\quad OC_2H_5.$$

Durch eine schwache Säure wie Essigsäure läßt sich in der Tat aus dem Natriumsalz Cyan-O-äthylisoharnstoff, der Iminoäther der Cyanamidokohlensäure, eine ganz beständige, neutral reagierende Verbindung, in Freiheit setzen, indessen erhält man diese Verbindung, wie später ausgeführt wird, auch ausgehend vom Dicyanamid.

Die Umsetzung des Natriumcyanamids mit Bromcyan in alkoholischer Lösung ist ebensowenig wie die in wäßriger Lösung als eine solche des Dinatriumsalzes aufzufassen. In wäßriger Lösung ist das zweibasische Salz zweifellos größtenteils hydrolytisch gespalten, und die bei seiner Lösung in Wasser entstehende Natronlauge wird dann wieder zum Neutralisieren des sich bei der Reaktion zwischen Mononatriumcyanamid und Bromcyan bildenden Dicyanamids verbraucht. Ebenso ist in der Lösung des Cyanamids in zwei Mol. Natriumalkoholat enthaltendem Alkohol nicht das Dinatriumsalz enthalten, das, sobald es einmal als fertige Verbindung vorliegt, in absolutem Alkohol fast unlöslich ist. Nach Drechsel[1]) wird durch Umsatz von Cyanamid mit Natriumalkoholat das Mononatriumcyanamid erhalten, es ist aber recht wahrscheinlich, daß dieses nicht das erste Reaktionsprodukt ist, Cyanamid und Natriumalkoholat sich vielmehr zunächst miteinander vereinigen. Diese Vereinigung entspräche der Bildung des äthylkohlensauren Natriums aus Natriumalkoholat und Kohlendioxyd, als dessen Diimid das Cyanamid in der Isoform aufgefaßt werden kann. Dieses erste Anlagerungsprodukt müßte ein Natriumsalz des O-Äthylisoharnstoffs sein, das als solches wegen der leichten Alkoholabspaltung nicht isoliert werden kann, wohl aber zur Umsetzung mit Bromcyan befähigt wäre. Dabei entsteht dann O-Äthylcyanisoharnstoff, welche Verbindung nunmehr ebenso wie die be-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 11, 307 (1875).

Digitized by Google

kannten analog zusammengesetzten Acetyl- und Benzoylderivate des O-Methylisoharnstoffs[1]) beständige Metallsalze bilden kann. Bei Dialkylcyanamiden[2]) ist übrigens die Isoharnstoffätherbildung durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf jene bekannt, die hier auch als Darstellungsmethode dienen kann, da die Bildung eines Cyanamidsalzes nicht möglich ist.

Nachdem es möglich war, das Natriumsalz des Dicyanamids jederzeit in beliebiger Menge darzustellen, mußte es besonderes Interesse erregen, die so einfach zusammengesetzte Verbindung C_2N_3H selber darzustellen und ihre Eigenschaften kennen zu lernen. Aus den Eigenschaften des Natriumsalzes, das eine völlig neutral reagierende Verbindung ist, war bereits zu entnehmen, daß das Dicyanamid eine starke Säure sein müsse. Des weiteren fand aber auch der Analogieschluß aus dem Verhalten des Cyanoforms und des Rhodanwasserstoffs seine volle Bestätigung. Freies Dicyanamid ist so unbeständig und neigt so sehr zur Polymerisation, daß es uns trotz langer Bemühungen nicht möglich war, die freie Verbindung in reinem Zustande zu fassen. Mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen gelang es uns trotzdem, über die Stärke der Säure ein ganz genaues Bild zu erhalten.

Wir verfuhren zu diesem Zwecke in der Weise, daß wir die Lösung des Natriumsalzes mit einer genau berechneten Menge titrierter Salzsäure versetzten und die Leitfähigkeit des so erhaltenen Gemisches von Kochsalz und freiem Dicyanamid bei verschiedenen Verdünnungen bestimmten. Durch Abzug der bekannten Leitfähigkeit des Kochsalzes ergab sich die gesuchte des freien Dicyanamids. Der Grenzwert der Leitfähigkeit wurde in der bekannten von Bredig angegebenen Weise durch

[1]) Bruce, Journ. Am. chem soc. 26, 419 (1904).

[2]) Stieglitz u. Mc Kee, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 807 (1900); Mc Kee, Am. chem. Journ. 42, 1 (1909).

Digitized by Google

Extrapolation aus der Leitfähigkeit verschieden verdünnter Lösungen des Natriumsalzes ermittelt.

Wie die Untersuchungen zeigen, gehört Dicyanamid zu den stärksten organischen Säuren und kommt der Salzsäure in ihrer Stärke sehr nahe. Das geht schon daraus hervor, daß die Leitfähigkeiten bei mäßigen Verdünnungen dem Grenzwerte ungefähr eben so nahe sind wie die entsprechenden der Salzsäure. Zum Vergleiche diene folgende Tabelle, die eine Reihe von äquivalenten Leitfähigkeitswerten enthält, unter ihnen die der stärksten organischen und anorganischen Säuren unter gleichen Versuchsbedingungen, d. h. bei gleicher molekularer Verdünnung und gleicher Temperatur.

Λ für verschiedene Säuren bei 25°.[1])

$1/10^3\,\eta$ =	64	128	256	512	1024	Grenzwert ∞
Salzsäure	399	401	403	405	404	422
Dicyanamid. . . .	369	371	372	373	374	392
Rhodanwasserstoff .	386	391	391	393	394	—
Cyanoform	369	374	379	380	381	391
Nitroform	358	371	372	374	—	394
Trichloressigsäure .	355	363	371	377	379	381
Monochloressigsäure.	103	136	175	219	266	386
Essigsäure	13	18	25	34	49	385

Die unmittelbar nach dem Zusammenbringen äquivalenter Mengen von Dicyanamidnatrium und Salzsäure gemessenen Leitfähigkeiten sinken besonders bei stärkerer Konzentration infolge der Polymerisation mit hinreichender Geschwindigkeit, um diese messend verfolgen zu können. Die für 25° und 64fache Verdünnung der Normallösung aufgenommene Kurve des Leitvermögens des Gemisches von Dicyanamid und Natriumchlorid nähert sich nach anfangs schnellem Abfall einem zwischen dem

[1]) Die von Ostwald und Hantzsch für die angeführten Werte des Leitvermögens gegebenen Zahlen sind alle von Quecksilber auf $Ohm^{-1}.ccm^{-1}$ umgerechnet.

Digitized by Google

Anfangswert und dem für reines Natriumchlorid anzunehmenden Wert liegenden Zwischenwert. Die Polymerisation führt demnach zunächst zu einem relativ stabilen, noch Leitvermögen besitzenden Produkt. Wenn man dann aber eindampft, so geht auch der Rest von Leitvermögen des polymerisierten Dicyanamids verloren, und man erhält beim Zusatz von Wasser zum Rückstand nur noch das Leitvermögen des Natriumchlorids, während sich das Dicyanamid vollständig in eine amorphe unlösliche Masse verwandelt hat. Nach den Angaben zu urteilen, die für die zum Vergleich herangezogenen Verbindungen Rhodanwasserstoff und Cyanoform vorliegen, scheint von den drei unbeständigen Cyanderivaten die Beständigkeit des Dicyanamids am geringsten zu sein.

Die chemischen Eigenschaften des Dicyanamids stehen gewissermaßen zwischen denen der beiden Vergleichsverbindungen. So erinnert es, abgesehen von der großen Stärke als Säure und der leichten Polymerisierbarkeit, auch in den Eigenschaften seiner Salze an Rhodanwasserstoff, in geringerem Maße auch an die Halogenwasserstoffe. So erhält man in Wasser unlösliche, aber ammoniaklösliche, den Rhodan- und Halogenverbindungen entsprechende farblose Salze des einwertigen Silbers, Kupfers und Quecksilbers, schwerlösliche Salze des Bleis, des zweiwertigen Quecksilbers und Kupfers. Besonders das letztere dunkelblau-grüne Salz ist charakteristisch.

Auch einige sonst für Rhodanionen charakteristische Farbreaktionen mögen an dieser Stelle erwähnt werden, die man ebenso auch mit Dicyanamidsalzen erhält. So geben Ferrisalze mit Dicyanamidnatrium eine allerdings unbeständige und weniger intensive Rotfärbung, und auch mit konz. Salpetersäure erhält man eine der nach Söderbäck auf der Bildung von Nitrosylrhodanid beruhenden unbeständigen Rotfärbung analoge Reaktion.

Eine bemerkenswerte Eigenschaft vieler Salze des Dicyanamids ist die, daß sie sich beim Erhitzen z. T.

Digitized by Google

unter Aufglühen, teilweise auch unter Verpuffung zersetzen, ein Zeichen des hohen Gehaltes an chemischer Energie. Die Alkaliverbindungen gehen dabei ohne heftigere Reaktion in trimere Salze über, die dann auch noch bei Rotglut beständig sind. Von diesen soll in der nächsten Mitteilung die Rede sein.

Von besonderem Interesse ist das Ammoniumsalz. Die schön krystallisierende Verbindung schmilzt bei 116° ohne Zersetzung. Man hätte erwarten können, daß sie beim weiteren Erhitzen ähnlich dem Ammoniumcyanat oder Sulfocyanat sich umlagern und Cyanguanidin (Dicyandiamid) ergeben sollte, indessen wird bei weiterem Erhitzen von 128° ab Ammoniak abgespalten, und man erhält augenscheinlich das gleiche hochmolekulare unlösliche Polymerisationsprodukt, wie direkt aus dem freien Dicyanamid.

Aus dem Silbersalz konnte, allerdings schwierig und mit geringer Ausbeute, mit Methyljodid ein Methylderivat gewonnen werden als schön krystallisierende, bei 221° schmelzende Verbindung. Andere Umsetzungen, die versucht wurden, versagten, da die Salze des Dicyanamids lange nicht so reaktionsfähig gegen Halogenverbindungen sind wie etwa Silber- oder Quecksilbersalze des Rhodanwasserstoffs. So war es uns nicht möglich, das Silbersalz mit Methylenjodid umzusetzen. Auch die über das Silber- und Quecksilbersalz versuchte Einführung eines dritten Cyanradikals in die Ammoniakmolekel oder die Verknüpfung zweier Dicyanstickstoffreste zu einem Tetracyanhydrazin, das mit Hinblick auf das kürzlich durch Söderbäck[1]) bekannt gewordene freie Rhodan besonderes Interesse erregt hätte, konnte bisher noch nicht unzweideutig beobachtet werden.

Das Anlagerungsvermögen der beiden Cyangruppen des Dicyanamids ermöglicht es durch Aufnahme von Wasser, Ammoniak oder Alkohol zu Verbindungen zu

[1]) Diese Annalen **419**, 217 (1919).

Digitized by Google

gelangen, in denen je nach Art und Zahl der eintretenden Molekeln die sauere Funktion dieser *stärksten* organischen Säure abgeschwächt, aufgehoben oder schließlich bis zur stärksten basischen Funktion umgewandelt wird.

Es gelingt leicht, an das Dicyanamid zwei Mol. Wasser anzulagern unter Überführung in die neutrale Verbindung Biuret, die sich alsbald ausscheidet, wenn man das Natriumsalz des Dicyanamids kurze Zeit mit heißer, starker Salzsäure behandelt. Die Stufe des Cyanharnstoffs mit nur einem angelagerten Mol. Wasser konnte unter diesen Bedingungen nicht festgehalten werden. Wir erhielten diese von Hallwachs[1]) unter dem Namen Amidodicyansäure ausführlich beschriebene Verbindung bei dem Versuche, auf einem anderen Wege zum Natriumdicyanamid zu gelangen; nämlich bei der aufeinanderfolgenden Behandlung einer wäßrigen Lösung von Natriumcyanamid mit Brom und Natriumcyanid, die nach der folgenden Reaktionsgleichung hätte verlaufen sollen:

$$(CN)—N\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix} + Br_2 = (CN)—N\begin{matrix}Br\\Na\end{matrix} + NaBr,$$

$$(CN)—N\begin{matrix}Br\\Na\end{matrix} + NaCN = (CN)_2{=}N—Na + NaBr.$$

Cyanharnstoff ist noch eine kräftige einbasische Säure und zeigt auch noch in manchen Salzen, wie dem Silbersalz, Ähnlichkeiten mit denen des Dicyanamids. Wenn auch ihre Dissoziationskonstante bisher nicht bestimmt ist, so läßt sich doch aus den bekannten Dissoziationskonstanten anderer substituierter Cyanamide[2]) schließen, daß es sich bei ihr um eine der stärkeren organischen Säuren handelt (Acetylcyanamid K = 0,015, Benzoylcyanamid K = 0,18, Cyanurethan K = 0,047).

Die Anlagerung von Ammoniak an das Dicyanamid gelingt, wenn man die Lösung seines Kupfersalzes in

[1]) Diese Annalen **153**, 293 (1870).

[2]) Bader, Zeitschr. f. physikal. Chem. **6**, 289 (1890).

Digitized by Google

wäßrigem Ammoniak mehrere Stunden im Rohr erhitzt. Wenn man das Erhitzen rechtzeitig unterbricht, so finden sich nach dem Erkalten in der Flüssigkeit farblose Krystalle, die sich als Cyanguanidin (Dicyandiamid) erwiesen, während man bei hinreichend langem Erhitzen nur noch die charakteristischen rosafarbenen Krystalle des Biguanidkupfers isolieren kann. Cyanguanidin ist eine neutrale Verbindung, während Biguanid eine äußerst starke Base ist, da in ihr zweimal die basische Funktion des Guanidins enthalten ist, das man in der Leitfähigkeit seiner Lösungen und im Einfluß auf die Verseifungsgeschwindigkeit von Estern usw. als dem Ätznatron nahestehend betrachten kann. Wir finden so, daß vielleicht die stärkste organische Base mit der stärksten organischen Säure genetisch verknüpft ist durch zweimalige Anlagerung einer Verbindung, die an sich nur so schwach basische Eigenschaften besitzt wie das Ammoniak.

Wie man durch Anlagerung von Ammoniak an Dicyanamid zum Cyanguanidin, dem Amidin der Cyanamidokohlensäure gelangt, so erhält man durch Anlagerung von Alkohol Cyanisoharnstoffäther, den jener Verbindung entsprechenden Iminoäther, dessen direkte Bildung aus Cyanamid, Bromcyan und Natriumalkoholat bereits erwähnt wurde. Vom Natriumdicyanamid ausgehend erhält man diese Verbindung, wenn man zu einer Lösung des Salzes in absolutem Alkohol eine genau äquivalente Menge alkoholischer Salzsäure hinzufügt. Es wird dann gerade so wie in wäßriger Lösung ein großer Teil des Dicyanamids zu einem amorphen unlöslichen Körper polymerisiert, ein kleinerer Teil wandelt sich aber in O-Äthylcyanisoharnstoff um. Diese schön krystallisierende, völlig neutrale und in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Verbindung steht zum O-Äthylisoharnstoff in demselben Verhältnis, wie das Cyanguanidin (Dicyandiamid) zum Guanidin. Wenn so durch einmalige Einführung des Cyanrestes in diese starken

Digitized by Google

Basen an Stelle von Wasserstoff die basische Funktion derselben bis zur völlig neutralen Reaktion abgeschwächt wird, so auch umgekehrt die äußerst starke Säurefunktion des Dicyanamids dadurch, daß die eine Cyangruppe durch Anlagerung des anscheinend indifferenten Alkohols in den Iminoätherrest übergeführt wird. Es sei hier übrigens darauf hingewiesen, daß die Anlagerung von Alkohol an das freie Dicyanamid derjenigen an das freie Cyanoform genau entspricht, bei der ebenfalls ein neutral reagierender Iminoäther, der Dicyanacetiminoäther entsteht, ein weiterer Beleg für die Analogie beider Verbindungen.

Durch weitere Einwirkung überschüssigen Chlorwasserstoffs auf Dicyanamid in alkoholischer Lösung erwarteten wir beide Cyanreste in die Reste von Iminoäthern überzuführen und so zum Dihydrochloride einer zweisäurigen Base zu gelangen, die zum Biuret im gleichen Verhältnis stehen müßte, wie Isoharnstoffäther zum Harnstoff. In dieser Erwartung sahen wir uns indessen getäuscht, denn das schwer lösliche Hydrochlorid, das sich binnen kurzem aus der Lösung ausschied, war das Monohydrochlorid einer Base, die sich vom Biuret dadurch ableiten läßt, daß diese Verbindung nur zur Hälfte als Iminoäther auftritt. Da die erwartete Verbindung sich zweifellos als erstes Reaktionsprodukt gebildet haben muß, ist demnach bei ihr schon gleich nach ihrer Bildung, und zwar bei Zimmertemperatur, eine Abspaltung von Chloräthyl eingetreten, eine Reaktion, die bei allen Hydrochloriden der Iminoäther als bei höherer Temperatur eintretend bekannt ist.

Die bei dem Hydrochlorid der zweisäurigen Base so auffallend leicht erfolgende Abspaltung von Chloräthyl scheint uns von theoretischem Gesichtspunkte aus recht bemerkenswert zu sein. Das nach einmaliger Chloräthylabspaltung entstehende Hydrochlorid zeigt ein ganz beständiges normales Verhalten und zersetzt sich erst beim Erhitzen auf höhere Temperatur unter Biuretbildung. Die aus dem Hydrochlorid in Freiheit gesetzte

Digitized by Google

Base zeigt, wie zu erwarten war, in wäßriger Lösung eine dem gewöhnlichen Isoharnstoffäther entsprechende, wenn auch nicht sehr starke alkalische Reaktion.

Versuche.

Natriumdicyanamid.

In eine normale wäßrige Lösung des technischen Natriumcyanamids, die eventuell noch zur Reinigung durch Kohle filtriert worden ist, trägt man unter Kühlung so lange festes Bromcyan (1 Mol) ein, bis die alkalische Reaktion verschwunden ist. Da die Reaktion unter starker Wärmeentwicklung vor sich geht, muß man für gute Kühlung Sorge tragen, da sich sonst das Bromcyan verflüchtigt, ohne in Reaktion zu treten; auch muß man, da sich die Verflüchtigung nicht ganz vermeiden läßt, einen geringen Überschuß anwenden, um sicher vollständig neutrale Reaktion zu erzielen. Letzteres ist unbedingt notwendig, da man sonst beim Eindampfen keine Krystalle, sondern nur amorphe Flocken erhält, die sich bei Einwirkung von freiem, durch Hydrolyse des Natriumcyanamids entstandenen Alkali auf schon fertiges Natriumdicyanamid bilden. Nach dem Abfiltrieren von Verunreinigungen, die sich aus der neutralen oder schwach sauren Lösung ausscheiden, wird auf dem Wasserbade eingedampft. Zuerst scheidet sich das schwerer lösliche Dicyanamidsalz aus, erst bei weiterem Einengen Natriumbromid. Durch mehrmalige fraktionierte Krystallisation gelingt es leicht, das Dicyanamidnatrium vollständig frei von Natriumbromid zu erhalten. Das Rohprodukt ist stets grünlichgelb gefärbt, wird aber beim Umkrystallisieren rein weiß. Da das Natriumdicyanamid in schmalen Nadeln krystallisiert, ist es leicht, unter dem Mikroskop die Reinheit von den Würfeln des Natriumbromids zu erkennen, ebenso auch durch die rein weiße Farbe des Silbersalzes.

Natriumdicyanamid ist in Wasser leicht löslich,

Digitized by Google

etwas weniger leicht in Alkohol, aus dem es für die Analyse umkrystallisiert wurde. Man erhält es so meist in feinen weißen Nadeln. Verschiedentlich wurden auch Eiskrystallen ähnliche sechsstrahlige Gebilde beobachtet. Die wäßrige Lösung reagiert vollständig neutral gegen Lackmus.

0,2190 g gaben 0,1722 Na_2SO_4.
0,0614 g „ 26,0 ccm Stickgas bei 20° und 744 mm Druck.

	Ber. für C_2N_2Na	Gef.
N	47,19	47,17
Na	25,83	25,16

Silberdicyanamid fällt als weißer flockiger Niederschlag aus bei Zusatz von Silbernitrat zu einer wäßrigen Lösung von Dicyanamidnatrium. Die Verbindung ist in heißem Wasser unlöslich, ebenso auch in verdünnter oder starker Salpetersäure. Sie ist leicht löslich in verdünntem Ammoniak und wird daraus durch Säuren unverändert wieder ausgefällt. In feuchtem Zustand färbt sie sich bei längerem Stehen am Lichte dunkel.

0,7702 g gaben 0,6133 AgCl.

	Ber. für C_2N_2Ag	Gef.
Ag	62,03	59,95

Das Salz des zweiwertigen *Kupfers* fällt als blaugrüner Niederschlag auf Zusatz einer Cuprisalzlösung zu einer solchen von Dicyanamidnatrium. Beim Zusammengießen heißer Lösungen erhält man es in schön ausgebildeten blaugrünen Nädelchen. In kaltem Wasser ist die Verbindung fast unlöslich, in heißem ist sie wenig löslich, ebenso in verdünnten Mineralsäuren. Leicht löslich mit tief violettblauer Farbe ist sie in Ammoniak. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur zersetzt sich das Kupfersalz unter Verpuffung. Wegen seiner charakteristischen Eigenschaften eignet es sich besonders für den Nachweis der Ionen des Dicyanamids.

0,2812 g gaben 0,1148 Cu_2S.

	Ber. für C_4N_6Cu	Gef.
Cu	32,50	32,61

Digitized by Google

Wenn man in eine heiße Lösung oder in eine Suspension des frisch gefällten Cuprisalzes schweflige Säure einleitet, so erhält man das *Cuprosalz* als farblosen, feinkrystallinischen, in Wasser fast unlöslichen Niederschlag. Beim Stehen an der Luft findet eine teilweise Rückoxydation statt.

Das *Bleisalz* des Dicyanamids fällt als fein krystalliner, anscheinend aus kubischen Krystallen bestehender farbloser Niederschlag auf Zusatz von Bleiacetat. Es ist in Wasser und verdünnten Säuren fast unlöslich. Bei starkem Erhitzen zersetzt sich das Bleisalz unter Aufglühen.

Das *Mercurisalz* erhält man als farblosen krystallinischen, in Wasser und verdünnten Mineralsäuren sehr schwer löslichen Niederschlag, wenn man zu einer heißen Lösung von Quecksilberoxyd in verdünnter Salpersäure Natriumdicyanamid hinzufügt. Mit Quecksilberchlorid entsteht keine Fällung.

Mit Mercuronitrat erhält man einen auch in heißem Wasser fast unlöslichen Niederschlag des Mercurosalzes. Das trockene Salz zersetzt sich beim Erhitzen unter starkem Aufblähen.

Das *Ammoniumsalz* des Dicyanamids wurde in der Weise dargestellt, daß in eine ammoniakalische Lösung des Kupfersalzes so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde, bis eine abfiltrierte Probe auf Zusatz von Schwefelammonium kein Schwefelkupfer mehr abschied. Nach dem Abfiltrieren vom Schwefelkupfer wurde so lange zum Sieden erhitzt, bis die Lösung ganz farblos geworden war und sich kein Schwefel mehr ausschied. Der fein verteilte amorphe Schwefel kann durch Kochen mit etwas Papierbrei leicht in filtrierbaren Zustand gebracht werden. Nach dem Einengen des Filtrats scheidet sich das Ammoniumsalz aus der erkaltenden Lösung in schönen großen Krystallen aus. Zur völligen Reinigung wurde das Salz aus Alkohol umkrystallisiert. Man kann es auch mit Äther in Gestalt feiner weißer Nadeln ausfällen.

Digitized by Google

0,084 g gaben 48 ccm Stickgas bei 14° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_2H_4N_2$	Gef.
N	66,67	66,20

Das Salz ist äußerst leicht in Wasser löslich, ziemlich leicht auch in Alkohol. Das analysenreine Salz schmilzt bei 116°. Erhitzt man weiter, so beginnt bei 126° Zersetzung unter Ammoniakabspaltung. Das Salz färbt sich gelblich und geht anscheinend in die polymerisierte Form der freien Säure über. Bei hoher Temperatur schmilzt die Masse dann abermals unter tieferer Gelbfärbung.

Das *Ferrisalz* des Dicyanamids liegt augenscheinlich in der roten Lösung vor, die man erhält, wenn man eine Lösung eines Dicyanamidsalzes mit einigen Tropfen Eisenchlorid versetzt. Die rote Farbe ist aber wesentlich schwächer als diejenige, die man unter gleichen Bedingungen mit einer Rhodanlösung erhält.

Das gleiche gilt auch von einer anderen ebenfalls für Rhodansalze charakteristischen Reaktion. Fügt man nämlich zu einer konz. Lösung eines Dicyanamidsalzes einige Tropfen konz. Salpetersäure, so erhält man eine deutliche Rotfärbung, die bei weiterem Zusatz von konz. Salpetersäure wieder verschwindet.

Dicyanmethylamid.

1,73 g Dicyanamidsilber und 1,4 g Jodmethyl werden zusammen mit 50 ccm Benzol im zugeschmolzenen Glasrohr 10 Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach dem Öffnen der Bombenröhre wird vom gebildeten Jodsilber und dem zum großen Teil unveränderten Dicyanamidsilber abfiltriert. Aus dem Filtrat scheidet sich das Methylierungsprodukt beim Einengen in Form quadratischer Krystalle ab, die bei 221° ohne Zersetzung schmelzen.

0,0526 g gaben 23,8 ccm Stickgas bei 15° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_3H_5N_3$	Gef.
N	51,85	52,01

Digitized by Google

Versuche zur Darstellung des freien Dicyanamids.

Dicyanamid hat es mit Cyanamid gemein, daß es auch aus konzentrierterer wäßriger Lösung nicht in ein indifferentes organisches Lösungsmittel übergeführt werden kann.

Daraus ergab sich folgender Versuch, Dicyanamid zu isolieren.

Nach D.R.P. 164724[1]) gelingt es, wie wir bestätigen können, leicht, Cyanamid aus der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes dadurch in Freiheit zu setzen, daß man die berechnete Menge Schwefelsäure in einer solchen Konzentration zusetzt, daß das sämtliche Wasser als Krystallwasser an das auskrystallisierende Natriumsulfat gebunden ist. Das Cyanamid kann darauf mit Äther extrahiert werden. Entsprechend diesem Verfahren wurde auch Dicyanamidnatrium unter guter Kühlung mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt und danach noch soviel wasserfreies Natriumsulfat zugesetzt, daß alles Wasser als Krystallwasser gebunden war. Der Krystallbrei wurde darauf mehrmals mit Äther ausgezogen. In den Äther ging ein wenig einer Verbindung hinein, die nach ihren Eigenschaften als Dicyanamid angesprochen werden konnte. Die Lösung war aber nur kurze Zeit beständig.. Sie schied schon unmittelbar nach dem Filtrieren einen amorphen weißen Niederschlag aus. Nach dem Verdunsten des Äthers war ein geringer Teil des Rückstandes noch in Wasser mit stark saurer Reaktion löslich, die Lösung ließ aber alsbald die gleichen amorphen Flocken ausfallen, die sich immer ausscheiden, wenn man die Lösung eines Dicyanamidsalzes mit Mineralsäure versetzt.

Ein weiterer Versuch wurde in der Weise ausgeführt, daß in Alkohol suspendiertes Dicyanamidkupfer mit Schwefelwasserstoff behandelt wurde. Nach dem Ab-

[1]) Zentralbl. 1905, II, 1650.

Digitized by Google

filtrieren des Schwefelkupfers wurde im Vakuum eingeengt. Es schied sich hierbei die gleiche amorphe Masse aus wie beim ersten Versuche.

Leitfähigkeitsbestimmungen.

Für die Bestimmung des Grenzwertes der Leitfähigkeit wurde die Leitfähigkeit des Natriumsalzes bei 25° in den bekannten Verdünnungen gemessen und der Grenzwert durch Extrapolation nach Bredigs empirischer Regel berechnet.

Dicyanamidnatrium.

v	32	64	128	256	512	1024	
A bei 25°	85,7	88,0	89,3	91,8	94,2	96,8	
ber. A_∞ bei 25°	97,7	98	97,3	97,8	98	98,3	im Mittel 98

Es ergibt sich daraus der Grenzwert der Leitfähigkeit des freien Dicyanamids bei 25° im Mittel zu 392.[1])

Das Äquivalentleitvermögen des freien Dicyanamids wurde in der Weise bestimmt, daß zu den Lösungen des Natriumdicyanamids in den üblichen Verdünnungen zunächst die äquivalente Menge titrierter Salzsäure hinzugefügt und dann sofort das elektrische Leitvermögen dieser Mischung gemessen wurde. Der gefundene Wert entspricht der Summe des Leitvermögens einer der angewandten Menge des Natriumsalzes äquivalenten Menge freien Dicyanamids und der des durch doppelte Umsetzung aus dem Natriumsalz entstandenen Natriumchlorids. Um daraus das Äquivalentleitvermögen des Dicyanamids zu berechnen, muß man also von dem gemessenen Leitvermögen der Mischung das bekannte Leit-

[1]) Für die Berechnung von μ_∞ einer Säure bei 25° ist nach Ostwald zu μ_∞ des Natriumsalzes die Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten des H-Ions = 325 und des Na-Ions = 49,2 zu addieren. Diese Zahl = 275,8 ergibt für die Einheit des Leitvermögens von Quecksilber auf empirische Ohm umgerechnet die Zahl 294, die zu A_∞ des Natriumsalzes zwecks Feststellung von A_∞ der Säure addiert werden muß.

Digitized by Google

vermögen von Natriumchlorid der jeweiligen Verdünnung in Abzug bringen und die Differenz durch die Äquivalentkonzentration dividieren.

$$\Lambda(C_2N_3H) = \frac{\varkappa(C_2N_3H + NaCl) - \varkappa(NaCl)}{\eta}.$$

$1/10^3\eta = v$	64	128	256	512	1024	2048
Λ bei 25°	369	371	372	373	374	374

Dicyanamid ist demnach eine sehr starke Säure, da Λ schon bei geringer Verdünnung sehr groß ist und durch weitere Verdünnung dem Grenzwert nur wenig näher gebracht werden kann.

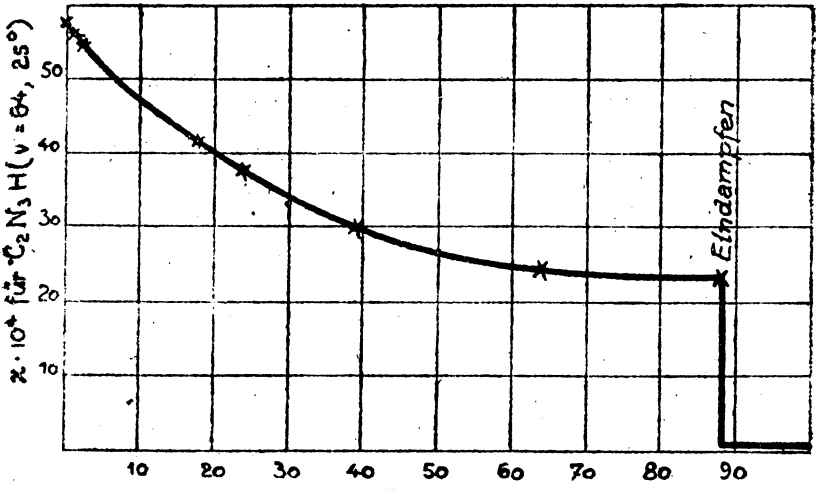


Fig. 1.

Das Leitvermögen eines in der angegebenen Weise erhaltenen Gemisches von freier Säure und Natriumchlorid zeigt nur im ersten Momente nach der Vereinigung seiner Bestandteile den angegebenen Wert. Dieser sinkt alsbald entsprechend der eintretenden Polymerisation des Dicyanamids. Aus dem Verlauf der Kurve, die für ein solches Gemisch aufgenommen wurde, geht hervor, daß der Wert des Leitvermögens bei mäßiger Verdünnung ($v = 64$) und 25° sich nach anfangs schnellem Abfall einem konstanten Wert nähert, der einem noch

Digitized by Google

Leitvermögen besitzenden Polymerisat entspricht. Dieser stabile Zustand ist nach 64 Stunden praktisch erreicht, da jetzt ein wesentliches Sinken des Leitvermögens nicht mehr beobachtet wird. Wenn man nunmehr aber die ganze Lösung auf dem Wasserbade eindampft und dann wieder durch Zusatz von Wasser auf die Anfangskonzentration bringt, so findet man nur noch das Leitvermögen des Natriumchlorids. (Nach Ostwald ist $\varkappa . 10^4$ für NaCl (25^0, $v = 64$) 18,27, gefunden wurde $\varkappa . 10^4 = 18{,}63$). Das Dicyanamid wandelt sich durch das Eindampfen in ein amorphes Pulver um, das praktisch unlöslich und nichtleitend geworden ist.

Anlagerungsreaktionen des Dicyanamids.

Biuret.

Während man beim Erhitzen der wäßrigen Lösung von Natriumdicyanamid mit der berechneten Menge verdünnter Salzsäure nur ein amorphes Polymerisationsprodukt erhält, wird glatte Überführung in Biuret unter Anlagerung von 2 Mol. Wasser erzielt, wenn man das Salz in wenig Wasser löst und mit dem doppelten Volumen konzentrierter Salzsäure etwa 5 Minuten lang zum Sieden erhitzt. Es scheiden sich farblose Nadeln aus, die nach dem Umkrystallisieren den Schmelzp. 190^0 besitzen und mit Kupfersulfat und Natronlange die Biuretreaktion geben.

Cyanguanidin (Dicyandiamid) und Biguanid.

Das Kupfersalz des Dicyanamids wurde in überschüssigem konzentrierten Ammoniak gelöst und die tiefblaue Lösung im Bombenrohr während 12 Stunden auf 150^0 erhitzt. Nach dem Öffnen der Röhre waren in dem von etwas unveränderter ammoniakalischer Kupferlösung des Dicyanamids abfiltrierten Rückstande deutlich zwei Krystallformen wahrnehmbar, große, weiße blättrige Krystalle und kleine rote Nadeln. In einem Versuche waren die weißen Krystalle zum Teil so groß aus-

Digitized by Google

gebildet, daß eine mechanische Trennung von den roten Nadeln leicht durchgeführt werden konnte. Sie erwiesen sich nach dem Umkrystallisieren aus wenig Wasser als reines Cyanguanidin (Dicyandiamid) vom Schmelzp. 205°. Bei weiteren in gleicher Weise angestellten Versuchen gelang es nicht mehr, das Cyanguanidin als Zwischenkörper zu fassen, da alles Kupfersalz in die charakteristischen roten Nadeln von Biguanidkupfer verwandelt wurde. Der Übergang von Cyanguanidin in jene Verbindung unter den Versuchsbedingungen ist bekannt.[1])

O-Äthylcyanisoharnstoff.

a) Direkte Darstellung aus Cyanamid und Bromcyan.

Zu einer Lösung von 4,2 g Cyanamid in ca. 100 ccm absolutem Alkohol wurde zunächst eine ebenfalls alkoholische Lösung von Natriumalkoholat aus 4,6 g Natrium hinzugefügt. Zu dieser Lösung wurde dann unter Kühlung eine solche von Bromcyan in geringem Überschuß über die Theorie (10,6 g) zugetropft und darauf einige Stunden stehen gelassen. Dann wurde vom ausgeschiedenen Natriumbromid abfiltriert und auf dem Wasserbade eingeengt. Es scheiden sich nacheinander zwei verschiedene Natriumsalze aus, die sich aber durch ihre verschiedene Löslichkeit voneinander trennen lassen. Mehrere Versuche, die sich in der Versuchsanordnung anscheinend nicht wesentlich unterschieden, führten insofern zu verschiedenen Ergebnissen, als in einem Falle nur Natriumdicyanamid, in einem anderen das Natriumsalz des O-Äthylcyanisoharnstoffs isoliert wurde. Ersteres Salz ist das stabilere, in das das Cyanisoharnstoffäthersalz übergeht. Das geschieht, wenn auch sehr langsam, schon bei Zimmertemperatur, wenigstens enthielt ein Präparatengläschen dieses Salzes nach mehreren Jahren

[1]) **Huth**, Monatsh. f. Chem. 1, 88 (1880).

Digitized by Google

nur noch Natriumdicyanamid. Das Natriumsalz des O-Äthylcyanisoharnstoffs krystallisiert in farblosen Nädelchen und besitzt in wäßriger Lösung schwach alkalische Reaktion.

0,1524 g gaben 0,1893 CO_2 und 0,0553 H_2O.
0,1427 g „ 0,1797 CO_2 „ 0,0548 H_2O.
0,0931 g „ 24,8 ccm Stickgas bei 15° und 768 mm Druck.

	Ber. für $C_4H_8ON_2Na$	Gef.	
C	35,53	34,10	34,34
H	4,47	4,09	4,30
N	31,12	31,91	—

Der freie Cyanisoharnstoffäther wird aus dem Natriumsalz durch Säuren in Freiheit gesetzt, man erhält ihn daher auch, wenn man Bromcyan im Überschuß auf die alkoholische Lösung von Cyanamid und Natriumalkoholat einwirken läßt, da bei seiner allmählich eintretenden Zersetzung Bromwasserstoff gebildet wird. Man kann ihn jedoch auch schon erhalten, wenn man eine schwache Säure, wie Essigsäure, in berechneter Menge zur Lösung des Natriumsalzes hinzusetzt und eindampft. Aus dem Rückstande wird die Verbindung leicht durch Äther aufgenommen. O-Äthylcyanisoharnstoff ist eine ganz beständige, in wäßriger Lösung völlig neutral reagierende Verbindung. Sie ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Für die Analyse wurde die Verbindung aus Benzol umkrystallisiert, worin sie verhältnismäßig schwer löslich ist. Man erhält sie daraus in derben Nadeln oder Prismen vom Schmelzp. 119°.

0,1615 g gaben 0,2521 CO_2 und 0,0865 H_2O.
0,1612 g „ 0,2510 CO_2 „ 0,914 H_2O.
0,1195 g „ 38,3 ccm Stickgas bei 17° und 760 mm Druck.
0,0931 g „ 29,2 ccm „ „ 15° „ 770 mm „

	Ber. für $C_4H_7ON_2$	Gef.	
C	42,44	42,57	42,47
H	6,24	5,99	6,34
N	37,17	37,73	37,66

Digitized by Google

Darstellung durch Anlagerung von Alkohol an Dicyanamid.

Zu 9 g ($^1/_{10}$ Mol) Natriumdicyanamid wurde in absolut alkoholischer Lösung die äquivalente Menge titrierter alkoholischer Salzsäure hinzugefügt. Nach mehrstündigem Stehen wurde eingedampft und das entstandene Anlagerungsprodukt mit Äther aufgenommen. Daraus wurde etwa 1 g der Verbindung vom Schmelzp. 119° isoliert. Der Rest des Dicyanamids hatte sich in eine amorphe unlösliche Substanz verwandelt.

O-Äthylisobiuret.

9 g Natriumdicyanamid wurden in 50 ccm absolutem Alkohol suspendiert und überschüssiger Chlorwasserstoff unter Kühlung eingeleitet. Das Natriumdicyanamid ging in Lösung, während sich zunächst Natriumchlorid und im Verlauf von einer Stunde auch das Hydrochlorid des O-Äthylisobiurets als dicker Krystallbrei ausschied. Unter dem Mikroskop waren außer den Würfeln des Natriumchlorids nur die Nadeln des entstandenen Hydrochlorids zu erkennen, und in Wasser löste sich das Reaktionsprodukt klar und rückstandlos auf. Ein amorphes Polymerisationsprodukt entsteht also unter diesen Bedingungen nicht. Das natriumchloridhaltige Rohprodukt wurde abgesaugt. Um daraus die freie Base zu isolieren, wurde nach dem für O-Alkylisoharnstoffe angegebenen Verfahren[1]) das Hydrochlorid mit wenig Wasser und pulverförmigem Ätzkali versetzt und mit viel Äther ausgeschüttelt. Beim Einengen des Äthers schied sich die freie Base in würfelähnlichen Kryställchen aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol liegt der Schmelzp. bei 129°. Die Verbindung ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich, schwerer in Benzol. In wäßriger Lösung zeigt sie schwach alkalische

[1]) Stieglitz u. Mc Kee, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1517 (1900).

Digitized by Google

Reaktion. Durch Zusatz von Salzsäure zu der Lösung in Alkohol wird das schwer lösliche Chlorhydrat wieder ausgefällt.

0,1856 g gaben 0,2532 CO_2 und 0,1181 H_2O.
0,1230 g „ 34,6 ccm Stickgas bei 18° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_4H_9O_2N_3$	Gef.
C	36,64	37,21
H	6,87	7,13
N	32,06	33,0

Um sicher zu gehen, daß das sich zunächst ausscheidende Reaktionsprodukt die Zusammensetzung eines Hydrochlorids des O-Äthylisobiurets hat, eine Abspaltung von Chloräthyl nicht erst bei der Aufarbeitung zur freien Base aus zunächst entstandenem Dihydrochlorid stattfindet, wurde eine Elementaranalyse des Rohprodukts ausgeführt, indem von der abgewogenen Substanz das im Schiffchen zurückbleibende Natriumchlorid abgezogen wurde.

0,3086 g gaben 0,3620 CO_2 und 0,1680 H_2O.

	Ber. für $C_4H_{10}O_2N_3Cl$	Gef.
C	29,22	31,99
H	5,40	5,68

Das sich bei der Einwirkung überschüssiger alkoholischer Salzsäure ausscheidende Hydrochlorid ist demnach zweifellos das Monohydrochlorid des O-Äthylisobiurets.

Cyanharnstoff.

Die Bildung dieser Verbindung in Form ihres Natriumsalzes wurde beobachtet bei dem Versuche, ein als Reaktionsprodukt zwischen Dinatriumcyanamid und Brom vermutetes Natriumbromcyanamid mit Natriumcyanid umzusetzen.

Zu einer Lösung von 8,6 g technischem Natriumcyanamid in wenig Wasser wurde unter Kühlung 16 g Brom hinzugetropft. Gegen Ende der Zugabe des Broms schied sich ein in Nadeln krystallisierender Körper ab, der sich aber beim Versuche, ihn zu isolieren, zersetzte. Auf Zusatz einer Lösung von 5 g Natriumcyanid ging

Digitized by Google

der zunächst entstandene Niederschlag wieder in Lösung, beim Stehen schieden sich dann aber nadelförmige Krystalle eines Natriumsalzes ab, deren Lösung mit Silbernitratlösung ein farbloses Silbersalz ausfallen ließ.

0,1744 g gaben 32,4 ccm Stickgas bei 18° und 738 mm Druck.
0,3512 g „ 0,2609 AgCl.

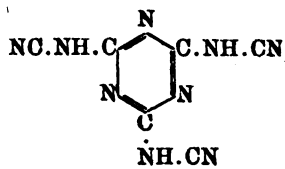
	Ber. für $C_3H_2ON_3Ag$	Gef.
N	21,87	21,20
Ag	56,25	55,90

Den Direktionen der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Leverkusen und der Deutschen Gold- und Silberscheide-Anstalt vorm. Rößler in Frankfurt a. M. sagen wir für überlassene Präparate unsern besten Dank.

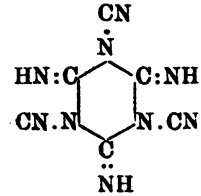
Über Tricyanmelamin;

von *W. Madelung* und *E. Kern.*

Wenn man Dicyanamidnatrium auf höhere Temperatur erhitzt, so verwandelt es sich in seine trimere Verbindung. Diese Verbindung steht als Cyanurderivat zur Ausgangsverbindung zweifellos im gleichen Verhältnis, wie das Melamin (Cyanuramid) zum Cyanamid. Wie nun für das Melamin die Aufstellung mehrerer Formeln möglich ist, die aber desmotropen Charakter haben und deren Grenzfälle das normale Melamin und das Isomelamin sind, so gibt es auch für das Tricyanmelamin mehrere Formulierungsmöglichkeiten, die sich von den desmotropen Melaminformeln ableiten lassen, aber selber nicht mehr desmotropen Verbindungen entsprechen.



exo-Tricyanmelamin (2,4,6-Tris-[cyanamino-] 1,3,5-triazin)



eso-Tricyanisomelamin (1,3,5-Tricyan-2,4,6-triimino-1,3,5-triazin-hexahydrid.)

Digitized by Google

Von diesen beiden Formeln ziehen wir die erstere vor, da sie als Cyanamidderivat die starken Säureeigenschaften, die auch diese Verbindung besitzt, verständlich erscheinen läßt, während es keine Iminoverbindung vom Typus II mit nachweisbarer Gruppe =C=NH gibt, deren Salzbildungsvermögen erwiesen wäre (vgl. auch die folgende Abhandlung). Der von uns angewandte Name Tricyanmelamin ist jedenfalls bis zur Feststellung der Konstitution für beide Formen anwendbar.[1])

Die trimere Verbindung hat sich in der Form ihres Kaliumsalzes als identisch erwiesen mit einer Verbindung, die ihr Entdecker Bannow[2]) als Dicyanamidkalium angesprochen, indessen nur durch Überführung in ihr Silbersalz charakterisiert hat. Bannow erhielt diese Verbindung, indem er Quecksilbercyanid bzw. Paracyan mit Kaliumcyanid auf Rotglut erhitzte. Wenn es schon aus dieser Darstellungsweise hervorgeht, daß sein Präparat nicht mit dem hitzeunbeständigen Dicyanamidkalium identisch sein kann, so konnte jetzt durch Überführung des nach Bannow erhaltenen Reaktionsproduktes in das charakteristische einbasische Kupfersalz die Identität mit Tricyanmelamin scharf bewiesen werden.

Eine dritte Methode zur Darstellung des trimeren Dicyanamidnatriums wurde dann auf folgende Weise gefunden: Beim Versuch, durch Abspaltung von Ammoniak mittels Erhitzung der Natriumverbindung des Dicyandiamids (Cyanguanidin) zum Natriumdicyanamid zu gelangen, entstand eine Schmelze, aus deren wäßriger Lösung die gleichen Krystalle von Tricyanmelamin wie nach den beiden ersten Verfahren erhalten wurden.

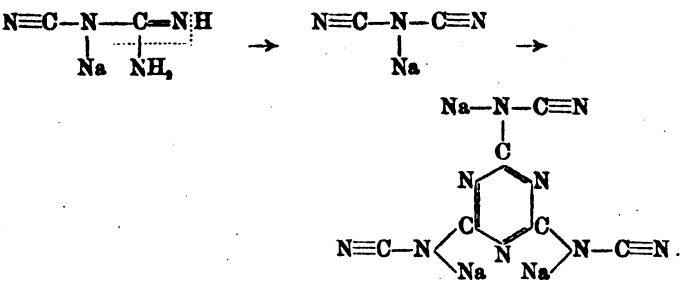
Die trimere Verbindung entsteht offenbar über die monomere hinweg nach folgender Reaktionsgleichung:

---

[1]) Herr Prof. P. Jacobson hat mich freundlichst auf die verschiedenen Formulierungsmöglichkeiten aufmerksam gemacht, ebenso verdanke ich ihm auch die Vorschläge für die hier angewandte Benennung. M.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 4, 254 (1871); 13, 2201 (1880).

Digitized by Google



Tricyanmelamin ist als Verbindung mit drei ersetzbaren Wasserstoffatomen zur Bildung von verschieden basischen Salzen befähigt. Das nach den eben beschriebenen Methoden dargestellte Trinatriumsalz ist in wäßriger Lösung hydrolytisch gespalten. Man erkennt daher die Umwandlung des neutral reagierenden Dicyanamidnatriums sogleich an dem Auftreten alkalischer Reaktion. Aus dem dreibasischen Salz entsteht auf Zusatz von etwas Essigsäure das einbasische Natriumsalz. Ebenso wurden auch die einbasischen Salze verschiedener Schwermetalle erhalten. Nur das Silbersalz konnte auch aus saurer Lösung als Verbindung der dreibasischen Säure erhalten werden. Ein Ammoniumsalz wurde nur von der einbasischen Säure erhalten.

Während die Alkalisalze, in denen die drei Wasserstoffatome des Tricyanmelamins durch Alkali ersetzt sind, stark alkalisch reagieren, reagieren die einbasischen Salze sauer. Da es beim Tricyanmelamin ebensowenig wie beim Dicyanamid gelang, die freie Verbindung in krystallisiertem Zustand zu erhalten, wurde die Stärke der Säure durch Leitfähigkeitsmessungen in derselben Weise bestimmt, wie es in der vorhergehenden Mitteilung für das Dicyanamid beschrieben worden ist. Es zeigte sich dabei, daß die Verbindung in freiem Zustand die Eigenschaften einer sehr starken Säure hat, deren Leitfähigkeit schon bei mäßiger Verdünnung sehr nahe an die Grenze der überhaupt erreichbaren Leitfähigkeit heranreicht. Der acidifizierende Einfluß der Cyangruppen

Digitized by Google

ist in diesem Falle besonders auffallend, da Melamin, das trimere Cyanamid, als eine kräftige einsäurige Base beschrieben wird, die durch den Einfluß der drei eintretenden Cyangruppen in eine starke Säure umgewandelt wird. Tricyanmelamin und seine Salze zeichnen sich gegenüber dem Dicyanamid durch wesentlich höhere Stabilität aus. Wie die Salze teilweise als Produkte hoher Erhitzung sich gegen Erhitzung als stabil erweisen, so zeigt auch die freie Verbindung keine weitere Neigung sich zu verändern. Die Leitfähigkeit der freien Verbindung bleibt daher im Gegensatz zu derjenigen des Dicyanamids konstant.

Versuche.

Natriumtricyanmelamin aus Natriumdicyanamid.

Erhitzt man vollständig trockenes, reines Natriumdicyanamid über freier Flamme auf dunkle Rotglut, so sintert es etwas zusammen, ohne jede Gasentwicklung. Man nimmt die Schmelze in wenig Wasser auf, kocht mit Tierkohle zur Entfärbung auf und fällt dann durch Zusatz von Alkohol die Verbindung aus, die sich in Form reinweißer, seidenglänzender Nadeln ausscheidet. Durch nochmaliges Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol bekommt man die Krystalle analysenrein.

Verfahren nach Bannow.[1])

Das von Bannow angegebene Darstellungsverfahren wurde in folgender Weise modifiziert: Ein Gemenge von zwei Teilen Quecksilbercyanid und einem Teil Kaliumcyanid wurde im Porzellantigel auf dunkle Rotglut erhitzt, die Schmelze mit Wasser aufgenommen und zur Entfärbung mit Tierkohle gekocht. Man erhielt eine durch Verunreinigung immer noch stark gelbgefärbte, fluorescierende Lösung. Dann wurde mit Salpetersäure

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

bis zur schwach sauren Reaktion versetzt und auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die Blausäure verjagt und alles Isocyanat zerstört war. Durch nochmaliges Aufkochen mit Tierkohle und Abfiltrieren wurde jetzt eine farblose Lösung erhalten, aus der sich nach Zusatz von Kaliumcarbonat bis zur alkalischen Reaktion beim weiteren Einengen auf dem Wasserbade weiße Nadeln des Kaliumsalzes ausschieden. Dieselben wurden abfiltriert und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug etwa 10 Proz. der angewandten Menge Cyankalium. Zur Identifizierung als Tricyanmelaminsalz wurde das charakteristische saure Kupfersalz dargestellt und analysiert.

0,0539 g gaben 26 ccm Stickgas bei 18° und 744 mm Druck.
0,0580 g „ 0,0102 CuO.

	Ber. für $(C_6H_2N_9)_2Cu$	Gef.
N	54,36	54,26
Cu	13,60	14,05

Natriumtricyanmelamin aus Natriumdicyandiamid.

Das nach Bamberger[1]) dargestellte Natriumdicyandiamid wird in einem Porzellantiegel über freier Flamme so lange erhitzt, bis das Salz zusammengeschmolzen ist und kein Ammoniak mehr abgibt. Es färbt sich dabei etwas braungelb. Man löst in wenig Wasser, entfärbt mit Tierkohle und fällt in der oben angegebenen Weise mit Alkohol.

Salze des Tricyanmelamins.

Die nach den drei verschiedenen Verfahren zunächst erhaltenen Alkalisalze reagieren im Unterschied zu dem völlig neutralen Dicyanamidsalz alkalisch und färben rotes Lackmuspapier stark blau. Das Trinatriumsalz ist bedeutend leichter in Wasser löslich als das Natriumdicyanamid, dafür aber in Alkohol, selbst in ziemlich verdünntem, sehr schwer löslich, so daß es dadurch aus-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 16, 1461 (1883).

Digitized by Google

gefällt werden kann, während das nicht polymerisierte Natriumsalz des Dicyanamids in Alkohol ziemlich leicht löslich ist. Gegen hohe Temperatur ist es, wie aus der Darstellungsmethode hervorgeht, völlig beständig. Man erhält es aus wäßriger Lösung mit drei Mol. Krystallwasser. Das vom Krystallwasser befreite Salz ist sehr stark hygroskopisch.

0,1841 g gaben 0,1449 CO_2 und 0,326 H_2O.
0,1226 g „ 41,3 ccm Stickgas bei 18° und 755 mm Druck.
0,5642 g „ 0,3788 Na_2SO_4.

	Ber. für $C_6N_9Na_2$, $3H_2O$	Gef.
C	22,43	21,47
H	1,88	1,98
N	39,28	39,26
Na	21,50	21,74

0,4019 g verloren nach 10stündigem Erhitzen im Vakuum auf 100° über Phosphorpentoxyd 0,0663 H_2O.
Ber. für $3H_2O$ 16,83 Gef. 16,50

Das Mononatriumsalz erhält man aus dem Trinatriumsalz, wenn man eine Lösung desselben in wenig Wasser bis zur deutlich sauren Reaktion mit verdünnter Essigsäure versetzt. Nach kurzer Zeit verwandelt sich dann die gesamte Flüssigkeitsmenge in einen gallertartigen Brei. Man erhitzt bis zur klaren Lösung und läßt langsam abkühlen. Nach mehrtägigem Stehen scheiden sich weiße, seidenglänzende Nadelbüschel des sauren Natriumsalzes aus. Das einbasische Natriumsalz ist im Gegensatz zum Trinatriumsalz in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Wie das letztere enthält es drei Mol. Krystallwasser. Gegen blaues Lackmuspapier zeigt es deutlich saure Reaktion.

0,1959 g gaben 0,1897 CO_2 und 0,0445 H_2O.
0,0798 g „ 29,8 ccm Stickgas bei 18° und 760 mm Druck.
0,1891 g „ 0,0496 Na_2SO_4.

	Ber. für $C_6H_2N_9Na$, $3H_2O$	Gef.
C	25,98	26,41
H	2,91	2,54
N	45,50	43,81
Na	8,30	8,49

Digitized by Google

0,0798 g verloren nach 24stündigem Erhitzen im Vakuum auf 100° über Phosphorpentoxyd 0,0158 H_2O.

Ber. für $3H_2O$ 19,50	Gef. 19,80

Die löslichen Salze des Tricyanmelamins geben mit Silbernitrat einen weißen, flockigen Niederschlag des *Trisilbersalzes.* Bei Anwendung des Trinatriumsalzes ist darauf zu achten, daß zunächst durch Zusatz von Salpeter- oder Essigsäure deutlich saure Reaktion erzielt wird, da sonst infolge der hydrolytischen Spaltung des Trinatriumsalzes bei Zusatz von Silbernitrat auch Silberhydroxyd ausgefällt wird. Das Silbersalz ist in Ammoniak leicht löslich, in Wasser und Salpetersäure unlöslich.

1,3680 g gaben 1,1240 AgCl.

	Ber. für $(C_3N_3Ag)_3$	Gef.
Ag	62,01	61,61

Für die Darstellung der Salze von Schwermetallen ist es ebenfalls notwendig, zu der sauer gehaltenen Lösung des Tricyanmelaminnatriums die Lösung des Schwermetallsalzes hinzuzufügen, da sich andernfalls die Hydroxyde neben dem gleichfalls entstehenden sauren Salze des Tricyanmelamins ausscheiden.

Zur Darstellung des *Kupfersalzes* löst man das reine Natriumsalz in wenig Wasser auf und setzt Salzsäure bis zur schwachsauren Reaktion hinzu. Es entsteht ein gallertartiger Niederschlag, der sich aber in viel kaltem Wasser löst. Zu dieser Lösung fügt man die berechnete Menge Kupferchlorid. Man bekommt hellgrüne Nadeln, die in Wasser wenig löslich sind.

3,810 g gaben 0,6400 CuO.

	Ber. für $(C_6N_9H_2)_2Cu$	Gef.
Cu	13,60	13,42

Durch Zusatz von schwefliger Säure zu einer Lösung des Cuprisalzes in heißem Wasser erhält man das Cuprosalz als farblosen krystallinischen Niederschlag.

Von den entsprechenden nicht polymerisierten Verbindungen unterscheidet sich das Kupfersalz schon äußerlich durch die viel hellere Farbe, dann aber auch durch

Digitized by Google

das Verhalten beim Erhitzen. Während die Kupferverbindungen des Dicyanamids beim Erhitzen sich explosionsartig zersetzen, gehen die entsprechenden Cyanurverbindungen ohne eine solche Erscheinung erst bei sehr hoher Temperatur unter Aufglühen in das Kupferoxyd über.

Die *Blei-* und *Quecksilbersalze* erhält man in analoger Weise als schwer- oder nichtlösliche Salze.

Die Darstellung des *Ammoniumsalzes* ist ganz entsprechend der in der letzten Abhandlung beschriebenen Darstellung des Ammoniumsalzes des Dicyanamids. Man erhält es beim Einengen aus seiner Lösung als weißes Pulver, das zum größten Teil in absolutem Alkohol löslich ist. Mit Äther fällt daraus ein fein krystallisierter Niederschlag des sauren Ammoniumsalzes.

0,0540 g gaben 30,4 ccm Stickgas bei 15° und 748 mm Druck.
Ber. für $C_6N_9H_2.NH_4$ 64,22 Gef. 64,43

Die für Dicyanamidsalze charakteristischen Reaktionen mit Eisenchlorid und mit Salpetersäure fehlen beim trimeren Salz vollständig.

Methylverbindung des Tricyanmelamins.

17,3 g des Silbersalzes wurden mit 14,2 g Jodmethyl und 50 ccm Benzol im Bombenrohr 6 Stunden auf 130° erhitzt. Da im Benzol nur Spuren eines braunen Harzes gelöst waren, wurde der gelbe, zum größten Teil aus Jodsilber bestehende Rückstand mit Alkohol am Soxlethapparat ausgezogen. Beim Einengen blieb ca. 2 g einer gelbgefärbten Masse, die sich leicht in Alkohol, aber nicht in Benzol oder Äther löste. Aus der Alkohollösung schieden sich auf Zusatz von Äther gelbweiße Nadeln aus, die beim nochmaligen Umkrystallisieren fast weiß erhalten wurden. Bei 215° bläht sich die Verbindung stark auf, indem sich anscheinend unter Zersetzung die weißliche Masse hellgelb färbt. Diese schmilzt dann bei 268° zu einer dunkelbraunen Masse zusammen.

Digitized by Google

Durch die Analyse erwies sich die Verbindung als Trimethylverbindung.

0,0608 g gaben 27,4 ccm Stickgas bei 12° und 27,4 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_9N_9$	Gef.
N	51,85	52,03

Leitfähigkeitsbestimmung des freien Tricyanmelamins.

Da es auf keine Weise gelang, das freie Tricyanmelamin in rein krystallinischem Zustand zu erhalten, vielmehr immer amorphe Produkte erhalten wurden, wurde die Untersuchung des Leitvermögens der freien Verbindung in völlig analoger Weise ausgeführt, wie für das freie Dicyanamid angegeben. Den Grenzwert der Leitfähigkeit durch Extrapolation aus den Leitfähigkeitswerten der Natriumsalze zu erhalten, ist hier aus dem Grunde nicht durchführbar, weil diese weitgehend hydrolytisch gespalten sind. Aus den Bestimmungen der Äquivalentleitfähigkeit bei verschiedensten Verdünnungen ergibt sich aber, daß das Tricyanmelamin eine sehr starke Säure sein muß, da die Leitfähigkeit schon bei geringer Verdünnung sehr groß ist und bei wachsender Verdünnung nur wenig steigt, bei starker Verdünnung sogar, wie man es bei starken anorganischen Säuren beobachtet, abnimmt.

v =	64	128	256	512	1024	2048
Λ bei 25°	132,5	135	137	142	140	139

Das Leitvermögen einer Lösung des Tricyanmelamins ändert sich beim Stehen nicht.

Digitized by Google

Über Fragen der Konstitution und Funktion von Elektrolyten;

von *W. Madelung.*

Die Beobachtungen, die an den salzartigen Verbindungen der Cyanamidreihe und ihren Umwandlungsprodukten gemacht wurden, geben Anlaß, die Frage der Konstitution dieser Verbindungen im besonderen und der Elektrolyte im allgemeinen eingehender zu erörtern; handelt es sich bei den genannten Verbindungen doch gewissermaßen um die Prototype einer großen Zahl von Verbindungen mit mehr oder weniger ausgesprochenen elektrochemischen Eigenschaften. Da diese Eigenschaften der Elektrolyte jedenfalls in engster Beziehung zu ihrer Konstitution stehen, soll versucht werden, alle diese Verbindungen von einheitlichen Gesichtspunkten aus miteinander zu vergleichen, um so zu Schlüssen über das zu gelangen, was ihnen in ihrer Konstitution und in der Funktion ihrer Bestandteile gemein ist.

Konstitution der von den einfachsten cyansubstituierten Wasserstoffverbindungen ableitbaren Salze und Ionen.

Es liegt zunächst nahe, Cyanamid und Dicyanamid als Verbindungen aufzufassen, bei denen die salzbildende Eigenschaft des Ammoniaks, die sich in der Existenzfähigkeit von Amiden der Alkalimetalle zeigt, infolge des Ersatzes von Wasserstoffatomen durch Cyangruppen in ähnlicher Weise und durch die gleichen Einflüsse verstärkt ist, wie etwa Essigsäure und Benzoesäure zu stärkeren Säuren werden, wenn eines oder mehrere ihrer Wasserstoffatome durch ein solches negatives oder reaktivierendes Radikal ersetzt sind. Die analoge Steigerung der salzbildenden Eigenschaften bzw. der Elektroaffinität, die wir auch bei den Wasserstoffverbindungen anderer Elemente beobachten, deutet aber ferner darauf hin, daß

Digitized by Google

wir für die von einem Element sich ableitenden Verbindungen nicht eine bestimmte Konstitution annehmen können, wenn wir für eine entsprechende sich von einem anderen Element ableitende Verbindung nicht auch eine analoge Konstitution wählen wollen. Als analoge Verbindung mit gleichartigen Eigenschaften kann man nun, wie schon auf S. 3 ausgeführt wurde, diejenigen Verbindungen ansehen, die neben einem Atom der vierten bis siebenten Gruppe des periodischen Systems beliebig viele Cyangruppen, außer ihnen aber stets die gleiche Zahl von Wasserstoffatomen enthalten. Als maßgebend für die elektrochemischen Eigenschaften einer solchen Verbindung kann man danach formell diejenigen Wasserstoffverbindungen betrachten, die noch gar kein Cyanradikal enthalten. Dem Chlorwasserstoff entspricht in seinen Eigenschaften Rhodanwasserstoff, Dicyanamid und Cyanoform, dem Wasser oder besser dem Schwefelwasserstoff Cyanamid und Malonitril und dem Ammoniak das Acetonitril. Auch diese Verbindung gibt bei Einwirkung von Alkalimetall als primäres Produkt zweifellos eine Metallverbindung, bei der wie im Natriumamid ein Wasserstoffatom durch Metall ersetzt ist, wenn auch eine solche bisher wegen der Neigung zur Polymerisation ebensowenig isoliert werden konnte, wie bis vor kurzem die Metallverbindungen des Essigesters. Dem Cyanradikal entsprechen als reaktivierendem Radikal bekanntlich eine Reihe anderer Gruppen, und wir können wohl bei allen reaktivierenden Gruppen voraussetzen, daß ihre Wirkungsweise prinzipiell die gleiche ist, wenn auch der reaktivierende und acidificierende Einfluß dem Grade nach verschieden sein kann. Von allen reaktivierenden Radikalen ist hinsichtlich der Stärke des reaktivierenden Einflusses der Cyangruppe wohl am meisten die Nitrogruppe vergleichbar, deren Einführung in eine Verbindung noch stärkere Wirkung hervorbringt, wie die Einführung der Cyangruppe. Nitroverbindungen, die durch Ersatz der Wasserstoffatome einfacher Wasser-

Digitized by Google

stoffverbindungen entstanden zu denken wären, sind nicht in der Mannigfaltigkeit bekannt, wie bei den Cyanverbindungen. Man kennt hier außer der Salpetersäure und den Nitramid nur die Nitroderivate des Methans. Diese sind aber besonders eingehend untersucht worden, und die Auffindung von Desmotropie bei Derivaten der Nitroparaffine hat dann zu der Auffassung geführt, daß es sich bei ihnen, soweit sie Säureeigenschaften besitzen, nicht um eigentliche Nitroverbindungen handelt, sondern um Isonitroverbindungen, die durch Umlagerung der eigentlichen Nitroverbindungen unter Wanderung eines Wasserstoffatoms an ein Sauerstoffatom der Nitrogruppe entständen und dann erst unter Ersatz dieses Wasserstoffatoms durch Metall zur Salzbildung befähigt seien. Eine theoretische Begründung dieser Auffassung sieht man nach der zuerst von Michael[1]) für die ähnlichen Fälle der Salzbildung von Acetessigester, Malonester usw. ausgesprochenen Ansicht darin, daß das negativere und demnach eine höhere Elektroaffinität besitzende Sauerstoffatom das Metall an sich kettet und nicht das zur Salzbildung weniger befähigte Kohlenstoffatom.

Bekanntlich ist von Hantzsch[2]) an den Nitroparaffinen der Begriff der Pseudosäure entwickelt worden, d. h. einer Verbindung, die zur Salzbildung nur befähigt ist unter Umlagerung in die dissoziationsfähige Aciform der echten Säure. Wesentlichstes Kennzeichen der Existenz zweier isomeren Formen, nämlich einer echten und einer Pseudosäure, sind nach seiner ursprünglichen Definition vor allem die Erscheinung der allmählichen Einstellung einer konstanten Leitfähigkeit bei Bildung und Zersetzung von Salzen, mit anderen Worten, langsame oder zeitliche Neutralisationsphänomene, ferner abnorme Beziehungen zwischen der Affinitätskonstante der Wasserstoffverbindungen und der Hydrolyse ihrer

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 37, 507 (1888).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 575 (1899).

Digitized by Google

Alkalisalze und schließlich Unterschiede im Absorptionsvermögen einerseits der freien Verbindungen, andererseits ihrer Ionen und festen Alkalisalze. Dazu kommen noch einige gewissermaßen akzessorische Kennzeichen, die hier übergangen werden können.

Wir wollen untersuchen, wie weit die Hypothese der Umlagerung der Pseudosäuren bei der Salzbildung und die Gleichsetzung der eine Hydroxylgruppe besitzenden Aciform mit den Salzen hinsichtlich der Konstitution auch heute noch berechtigt ist. Abgesehen davon, daß die wirklich ausgeführte Isolierung zweier Isomeren, die als eigentlicher Beweis der Hypothese einer mit der Salzbildung verbundenen Umlagerung gelten könnte, nur in einigen wenigen Fällen, wie beim Phenylnitromethan, geglückt ist, sind bei allen Nitroparaffinen immer nur einzelne dieser Kennzeichen mehr oder weniger ausgeprägt. Bei den ausgesprochen Säureeigenschaften besitzenden Methanderivaten mit mehreren Nitrogruppen, insbesondere beim Nitroform, zeigt sich eine als Isomerie deutbare Erscheinung nur insofern, als die wasserfrei farblose Verbindung, die als echte Nitroverbindung angesehen wird, in wäßriger Lösung sofort in eine dissoziierte gelbe Form übergeht. Außerhalb des dissoziierenden Lösungsmittels hat man aber ein der gelben Form entsprechendes Isomeres nicht isolieren können, sondern nur ebenfalls gelbgefärbte Salze, die von Hantzsch als Derivate der undissoziierten Aciform angesprochen werden. Die hierdurch ausgedrückte Auffassung, daß einem festen Salze immer auch eine Wasserstoffverbindung gleicher Konstitution entsprechen müsse, war zwar zur Zeit der Niederschrift der Hantzschen Abhandlung berechtigt, ist es aber heute nicht mehr, nachdem es als gesicherter Bestand unserer Kenntnisse betrachtet werden kann, daß in den festen Alkalisalzen die Metallatome ebenso wie die als Anion abdissoziierenden Bestandteile durch Abgabe bzw. Aufnahme von Elektronen mit einer elektrischen Ladung behaftet sind und ihr Zusammenhalt

Digitized by Google

durch die gleichen elektrostatischen Kräfte erfolgen, die auch in den freien Ionen wirksam sind.[1])

Wenn man die von Hantzsch in einzelnen Fällen, wie bei der Äthylnitrolsäure, bewiesene Isomerie von Ionen als Beweis für eine gleichzeitige Isomerie bestimmter undissoziierter Verbindungen betrachtet, so setzt dies die Richtigkeit der unbeweisbaren und, wie später ausgeführt wird, jetzt widerlegten Hypothese voraus, daß bei der normalen, d. h. sofort und ohne Umlagerung eintretenden elektrolytischen Dissoziation die elektrische Ladung immer an das Atom tritt, das in undissoziierten Zustand mit einem anderen abdissoziierenden Atom, also etwa einem Wasserstoffatom, verbunden ist. Es soll hier übrigens auch festgestellt werden, daß eine von Ionenbildung unabhängige Strukturisomerie nur in solchen Fällen wirklich beobachtet worden ist, in denen keines der beiden Isomeren starke Säureeigenschaften besitzt.

Für die salzbildenden Cyanverbindungen, die von Hantzsch in seiner grundlegenden Abhandlung als nächste Beispiele für die Umlagerung von als Pseudosäuren anzusprechenden Wasserstoffverbindungen in echte Säure angeführt werden, versagen alle angeführten Kennzeichen. Cyanoform läßt, soweit bekannt, ebensowenig wie Malonitril als freie Verbindung oder als Salz eine auffallende Absorption erkennen, und man hat auch sonst keine Anhaltspunkte dafür, daß isomere Formen bestehen. Es sind also nur Analogieschlüsse von der für die Salzformen der Nitroparaffine angenommenen Konstitution auf die ganz gleiche Eigenschaften zeigenden Cyanderivate des Methans, die Hantzsch bestimmen, dem stark sauren Cyanoform bzw. seinen Salzen die

[1]) E. Madelung, Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, math.-phys. Kl. 1909, 1910. — P. Debye u. P. Scherrer, Phys. Zeitschr. 19, 474 (1918). — M. Born u. A. Landé, Verh. d. d. phys. Ges. 20, 210 (1918). Die für Alkalihalogenide festgestellte Art des Zusammenhalts läßt sich zweifellos auch auf andere Salze übertragen.

Digitized by Google

Konstitution eines Isocyanoforms beizulegen. Aus der Beobachtung abgeleitete Gründe, die die Existenz zweier isomerer Formen

$$CH(CN)_3 \quad \text{und} \quad C\begin{matrix}(CN)_2 \\ C{=}NH\end{matrix}$$

wahrscheinlich erscheinen lassen, von denen die zweite Form den Salzen des Cyanoforms zugrunde zu legen wären, bestehen nicht. Die Carbiminogruppe

$$:C{=}NH$$

gilt als basische Gruppe, ist jedenfalls sonst nie als Gruppe mit stark saurer Funktion beobachtet worden. Wenn man die von Nef für die Salze des bekanntlich äußerst schwach dissoziierenden Cyanwasserstoffs vorgeschlagene Formel

$$C{=}N{-}Me$$

mit zweiwertigem Kohlenstoff als Stütze der Isocyanoformformel heranziehen will, so muß es jedenfalls, wie auch Hantzsch sagt, als sehr auffallend erscheinen, „daß drei Cyangruppen nach Umstellung einer derselben in die Isocyangruppe eine so außerordentliche starke Säure erzeugen, die der Trichloressigsäure vergleichbar ist, um so mehr als zwei Cyangruppen nur minimal acidifizieren, wie aus der Untersuchung des neutral reagierenden Methylencyanids und seiner hydrolytisch gespaltenen Salze hervorgeht".

Wenn man dagegen die Verstärkung der Acidität nicht auf Umlagerung, sondern auf die induzierende Wirkung negativer Gruppen zurückführt, in der Weise wie V. Meyer die Wirkung der Nitrogruppe in den Nitroparaffinen interpretiert, so steht nichts im Wege, die Methylencyanid- und Cyanoformsalze als Kohlenstoffsalze aufzufassen, in denen die zwei bzw. drei Cyangruppen die gleiche Funktion ausüben, und dementsprechend auch die gleiche Konstitution besitzen. Besonderer Anlaß, auch für solche Verbindungen wie die Salze des Cyanwasserstoffs und die des Methylencyanids die Formulierung als Kohlenstoffsalze immer noch in

Digitized by Google

Betracht zu ziehen, ergäbe sich ja aus dem Umstande, daß es zweifellos Kohlenstoffsalze gibt, die ganz nach dem Typus dieser Verbindungen zusammengesetzt sind, und auch in ihrem Verhalten weitgehende Ähnlichkeiten mit ihnen zeigen, wenn sie sich als Salze von Verbindungen mit weit schwächeren Säureeigenschaften natürlich auch wieder von ihnen unterscheiden. Es sind die Salze des Cyclopentadiens und Indens, die in diesem Zusammenhang besonders deshalb interessieren, weil hier wie im Methylencyanid eine Methylengruppe unter dem reaktivierenden Einfluß zweier ungesättigter Kohlenstoffatome steht, ein Einfluß, der in beiden Fällen fast durchweg die gleichen Reaktionen und Umsetzungen der Methylengruppe ermöglicht.

Für die Salze der Cyanverbindungen anderer Elemente als Kohlenstoff kann man nun ganz die gleichen Schlüsse ziehen, wie für die sich vom Methan ableitenden. Wenn wir etwa für die Metallverbindungen des Malonitrils mit zwei Metallatomen die Formel

$$Me—N=C=C=C=N—Me$$

als die richtige annehmen wollen, so wäre es nur logisch, den Metallsalzen des Cyanamids die Formel

$$Me—N=C=N—Me$$

zu geben, und ebenso entsprechend der Formulierung der Metallverbindungen des Cyanoforms

$$Me—N=C=C=(CN)_2$$

den Dicyanamidsalzen die Formel

$$Me—N=C=N—CN$$

zuzuteilen.

Irgendwelche aus den Eigenschaften der Cyanamid- und Dicyanamidsalze ableitbare Gründe für diese Formeln können nicht beigebracht werden, und die starke Säureeigenschaft des Dicyanamids ist bei der Formulierung als Isodicyanamid gerade so auffallend, wie die des Cyanoforms als solche des Isocyanoforms, während bei der Formulierung mit nicht umgelagerten Cyangruppen

Digitized by Google

die Wirkung der zweiten und dritten Cyangruppe als der ersten vollkommen analog erscheint.

Besonders stark dürften wohl aber die Gründe sein, die sich bei Heranziehung der Analogie der Rhodanwasserstoffsäure gegen die Auffassung ergeben, alle diese Verbindungen enthielten die Carbimidgruppe. Zeigt jene Verbindung doch, wie schon früher angeführt wurde, durchaus analoge Eigenschaften zu den anderen mit nur einem austauschbaren Wasserstoffatom behafteten Cyanverbindungen, während sie andererseits den Übergang von diesen zu den Halogenwasserstoffsäuren bildet. Eine Reihe von Beobachtungen, wie die Bildung von Methylrhodanid bei Einwirkung von Diazomethan auf Rhodanwasserstoff[1]), die Bildung und die Eigenschaften des Dicyandisulfids[2]) usw. deuten mit Sicherheit darauf hin, daß die Bindungsweise des Wasserstoffs an Schwefel im Rhodanwasserstoff derjenigen an ein Halogenatom in den Halogenwasserstoffen vollkommen entspricht.

Konstitution der von den einfachsten nitrosubstituierten Wasserstoffverbindungen ableitbaren Salze und Ionen.

Wenn wir so sehen, daß beim Vergleich der Cyanderivate des Methans mit Cyanderivaten der Wasserstoffverbindungen anderer Metalloide als Kohlenstoff die Auffassung ihrer Salze und in wäßriger Lösung dissoziierenden freien Verbindungen als solcher, deren Eigenschaften nur durch eine Umlagerung erklärt werden könnte, keinerlei Stütze findet, so erscheint es von besonderem Interesse, vergleichend zu untersuchen, wie sich die Nitroverbindungen, die durch Ersatz von Wasserstoffatomen anderer einfacher Wasserstoffverbindungen als Methan durch Nitrogruppen entstehen, sich zu den ihnen entsprechenden Metallabkömmlingen verhalten. Wenn wir zunächst die Ammoniakderivate ins Auge fassen, so sehen wir, daß entsprechend der besonders stark acidi-

[1]) **Palazzo u. Scelsi, Gaz. chim. ital. 38, I, 655 (1908).**
[2]) **Söderbäck, diese Annalen 419, 217 (1920).**

Digitized by Google

fizierenden Wirkung der Nitrogruppen das Nitramid schon als schwache Säure fungiert. Das dem Dicyanamid entsprechende Dinitramid ist nicht bekannt, indessen zeigen die Nitroverbindungen von Amiden sämtlich kräftige Säureeigenschaften, ohne daß jedoch irgend etwas bei ihnen bekannt geworden ist, was auf das Vorhandensein einer Isomerie schließen läßt.

Dafür liegen aber an der Salpetersäure, die als Nitroderivat des Wassers aufgefaßt werden kann, äußerst wichtige Beobachtungen vor. Wir verdanken K. Schäfer[1]) die Erkenntnis, daß Salpetersäure in zwei durch ihre verschiedene im Ultraviolett gemessene Absorption deutlich zu unterscheidenden Formen auftritt, die in wäßriger Lösung in Gleichgewichtsbeziehung zueinander stehen. Von diesen entspricht die eine, als E-Form bezeichnete, die der konzentrierten Säure zukommt, in ihrer Konstitution den Estern, man muß sie also als undissoziierte Hydroxylverbindung ansprechen, während die andere, S-Form genannt, mit Alkalisalzen konstitutiv identisch ist, daher bei ihr dem Wasserstoff eine besondere, nämlich die ionogene Bindungsweise zugeschrieben werden muß. Diese Feststellung Schaefers ist um so bedeutsamer, als auch aus weiteren Beobachtungen[2]) an den Sauerstoffsäuren des Chlors und Broms hervorgeht, daß diese Art der Isomerie bei dissoziierenden Wasserstoffverbindungen etwas allgemein Verbreitetes ist, und wie aus den wichtigen Untersuchungen von A. Hantzsch[3]) über die Carboxylgruppe (besonders in der Trichloressigsäure) hervorgeht, sie auch den Carbonsäuren zukommt.

Die E-Form der Sauerstoffsäuren wird zur Unterscheidung von der die eigentlichen Säureeigenschaften besitzenden S-Form als die von Pseudosäuren bezeichnet. Nun steht aber diese Form zweifellos in Analogie zu

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 97, 285; 98, 70 (1916).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 93, 312 (1918).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 50, 1422 (1917).

Digitized by Google

anderen Verbindungen mit dissoziationsfähigen Hydroxylgruppen, wie den Isonitroverbindungen und Enolformen von β-Ketonsäureestern und β-Diketonen, die vorher als Aciform angesprochen wurden. Es ergibt sich daraus, daß eine Unterscheidung zwischen Aciform und Pseudoform im früheren Sinne jetzt nicht mehr berechtigt ist.

Wir müssen also nunmehr Nitro- und Isonitroverbindungen, Enol- und Ketoverbindungen und andere Körper mit labilen Atomgruppen, soweit sie nicht in dissozierter Form oder als Salze vorliegen, in gleicher Weise unter die Pseudosäuren rechnen.

Langsame oder zeitliche Neutralisationsphänomene sind nicht mehr Kennzeichen von wesentlicher Bedeutung für Pseudosäuren im Gegensatz zu echten Säuren, sondern nur noch Anzeichen, die die Existenz von zwei verschiedenen bisher nur bei Kohlenstoffverbindungen nebeneinander beobachteten isomeren Formen von Wasserstoffverbindungen mit verschiedener Dissoziations- und Bildungsgeschwindigkeit vermuten lassen. Man kann weder aus der nachgewiesenen Existenz zweier isomerer Formen, noch aus der feststehenden Konstitution des undissoziierten Isomeren, das sich als erstes aus der dissoziierten Form gewinnen läßt, einen Schluß darauf ziehen, welchem der beiden isomeren Formen die dissoziierte Form am nächsten steht. Das Auftreten abweichender Absorption bei der Dissoziation oder Salzbildung ist bei einer Verbindung wie Nitroform ebensowenig ein Zeichen für eine Umlagerung in eine die Hydroxylgruppe enthaltende Aciform wie bei der Salpetersäure, wo eine Umlagerung wie die im Nitroform vermutete, gar nicht möglich ist.

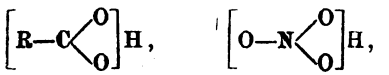
Allerdings ist die Frage, warum die Dissoziations- und Bildungsgeschwindigkeit zweier isomerer zu den gleichen Ionen dissoziierbarer Formen so große Unterschiede zeigt, vorläufig noch ein Problem; es gilt aber nur ein Problem richtig zu erfassen, um ihm eine Antwort geben zu können, und eine solche wird im zweiten Teile dieser Abhandlung versucht werden.

Digitized by Google

Die Koordinationsformel für feste Salze und Ionen.

Im Zusammenhang mit dem, was über die Eigenschaften der Verbindungen bekannt ist, bei denen ein Atom mit mehreren reaktivierenden Gruppen verbunden ist und zu denen wir auch die anorganischen Komplexverbindungen rechnen können, im Lichte ferner der Erkenntnisse, wie sie die neuere Atom- und Molekularphysik, insbesondere die die Röntgenstrahlen in ihren Untersuchungsbereich ziehende Krystalloptik ermittelt hat, scheint es möglich zu sein, daß man für die Auffassung der elektrolytischen Dissoziation und die Konstitution von Ionen und undissoziierten Molekeln ganz neue allgemeine Gesichtspunkte erhält.

Die S-Form der Säuren, die ihren Alkali- und Erdalkalisalzen und den verdünnten wäßrigen Lösungen der freien Säuren zukommt, ist nach Hantzsch auf Grund der Wernerschen Theorie als Koordinationsformel zu schreiben:



während nur der den Estern entsprechenden E-Form die übliche aus der Valenzhypothese abgeleitete Form zukommt. Aus der Wernerschen Formulierung kann man für die am Zentralatom haftenden, gleichen Atome nur den Schluß ziehen, daß sie in gleicher Weise gebunden sind und die gleiche Funktion haben.

Dafür nun, daß in den Salzen von Sauerstoffsäuren entgegen der üblichen Formulierung den am gleichen Zentralatom haftenden Sauerstoffatomen die gleiche Funktion zukommen muß, hatte man auch schon vor den Entdeckungen von Hantzsch und Schäfer einen direkten Beweis in den Ergebnissen der röntgenspektroskopischen Untersuchungen von W. H. und W. L. Bragg. W. L. Bragg[1]) stellte für den Calcit fest, daß Calcium- und Kohlenstoffatome umschichtig in verschiedenen zur Haupt-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 90, 246 (1914).

Digitized by Google

achse senkrechten Flächen in gleichen Abständen angeordnet sind, die Sauerstoffatome aber innerhalb der Kohlenstoffflächen in der Weise, daß immer drei Sauerstoffatome in gleichen Abständen symmetrisch um ein Kohlenstoffatom herum ihre Anordnung finden. Man kann aus der in der nebenstehenden Figur angedeuteten Bauart nicht nur schließen, daß die drei Sauerstoffatome entsprechend ihrer gleichartigen Lagerung die gleichen anziehenden Kräfte gegen das Kohlenstoffatom betätigen, sondern auch daß sie sich hinsichtlich ihrer Affinitätsbeziehungen zu den beiden nächsten in den benachbarten Flächen liegenden Calciumatomen nicht voneinander unterscheiden. Durch diese Aufklärung des Atomaufbaues mit zusammengesetzten Ionen ist für die Entwicklung unserer Vorstellungen über die Konstitution von Ionen der entscheidende Schritt getan worden, der schon durch die bahnbrechende Untersuchung von W. Friedrich, P. Kipping und M. Laue[1]) über Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen für die Raumgitterstruktur des Chlornatriumkrystalls eingeleitet worden war. Wir müssen jetzt für alle im krystallinischen Zustand befindlichen Verbindungen, soweit sie wenigstens die Eigenschaften echter Salze haben, den Schluß ziehen, *daß mit der Unhaltbarkeit des Begriffs der selbständigen Molekeln auch die aus der Valenzhypothese hervorgehenden Vorstellungen der Übereinstimmung von Atombindungen und Valenz illusorisch sind, soweit es sich nicht um molekular disperse Gebilde handelt. Ferner können wir es jetzt allgemein als bewiesene Tatsache betrachten, daß in zusammengesetzten Ionen die Beziehungen zwischen Zentralatomen und peripheren Atomen nicht von den gleichen Regeln beherrscht werden, wie in elektrisch neutralen Molekeln, die elektrische*

Fig. 2.

[1]) Sitzungsber. d. K. Bayr. Akad. 1912.

Digitized by Google

Aufladung vielmehr durchweg mit einer Erhöhung oder Erniedrigung der Wertigkeiten verbunden ist, sofern man mit der Bezeichnung Wertigkeit oder Valenz über Bindungen und Funktionen der einzelnen Atome Aussagen machen will und sich nicht begnügt, die rein zahlenmäßigen Verhältnisse anzugeben, in denen diese nebeneinander bestehen können. Es ist zweifellos nicht mehr angängig, die elektrische Aufladung eines einzelnen peripheren Atoms als der Atombindung in der neutralen Molekel äquivalent zu betrachten, da eine solche Annahme zugleich die des Vorhandenseins funktioneller Unterschiede zur Vorbedingung hätte, deren tatsächliche Nichtexistenz bewiesen ist. Wenn man einem einzelnen Atom im Ion die Elektrovalenz zuschreiben will, so könnte es nur das Zentralatom sein. Wenn man für dieses entsprechend der für den Ammoniumstickstoff geltenden Annahme Valenzerhöhung geltend macht, so müßte im Ion der Kohlensäure der Kohlenstoff achtwertig sein mit sechs Bindungsvalenzen und zwei Elektrovalenzen, ebenso im Ion der Platinchlorwasserstoffsäure Platin achtwertig, in dem der Goldchlorwasserstoffsäure Gold fünfwertig sein.[1])

Wir haben es demnach bei den Komplexen mit negativen peripheren Atomen, wie jetzt sicher feststeht, mit einer ganz analogen Erscheinung zu tun wie etwa beim Ammoniumkomplex mit negativem Zentralatom und vier gleichartig gebundenen positiven peripheren Wasserstoffatomen, müssen nun aber auch für die Ammoniumsalze den Schluß ziehen, daß z. B. im festen Ammoniumchloridkrystall das Stickstoffatom des Ammoniumkomplexes zum Chlor im gleichen Verhältnis

---

[1]) *Zusatz bei der Korrektur.* Nach einer neueren Untersuchung von Guy Bartlett und Irving Langmuir [Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 84 (1921)] ergibt sich aus der X-Strahlenanalyse weitgehende Analogie der Krystallstruktur der Ammoniumhalogenide zu derjenigen der Alkalihalogenide. Damit ist dann aber auch der vollständige Beweis erbracht für die Analogie des Aufbaus der Salze mit zusammengestellten Anionen und Kationen.

Digitized by Google

stehen wird wie etwa im Calciumcarbonat das Kohlenstoffatom des CO_3-Komplexes zum Calcium. Man kann also auch über die Atombeziehungen im festen Ammoniumchlorid nicht nach der Wernerschen Ausdrucksweise die Aussage machen, daß ein einzelnes Chloratom in zweiter Sphäre oder indirekt an das Stickstoffatom des Ammoniumchlorids gebunden sei, es sind vielmehr mindestens zwei Chloratome durch elektrostatische Kräfte an den ganzen Ammoniumkomplex in nächster Sphäre gebunden, und ebenso stehen mindestens zwei Ammoniumkomplexe in nächster Affinitätsbeziehung zu einem Chloratom.

Für die Formulierung eines echten Salzes in krystallisiertem Zustande kann somit stets nur ein nach Art der Wernerschen Komplex- und Kernformeln aufgebautes Formelbild in Betracht kommen, in dem keinerlei funktionelle Unterschiede gleichartiger peripherer Komplexbestandteile angedeutet werden, und das den Vorteil hat, ebenso eine Ausdrucksform für in Lösung befindliche Ionen zu sein. Im Sinne einer Auffassung derselben als Strukturformel sind die Wernerschen Formeln aber in beiden Fällen gleich unvollkommen, da in ersterem Falle die atomaren Anziehungs- oder Bindungskräfte vernachlässigt werden, die von solchen Atomen ausgehen, die sich außerhalb des als Einheit aufgefaßten Komplexes befinden, die aber in ihrer Wirkung den im Komplexe befindlichen gleichwertig sind, im zweiten Falle aber die an die Stelle jener tretenden Atomkräfte, die von den sich an das Ion assoziierenden Molekeln des Lösungsmittels ausgehen, die den in der Komplexformel berücksichtigten Neutralteilen gleichwertig sind, und ohne deren Berücksichtigung man kein Verständnis für das verschiedenartige Verhalten solcher Verbindungen gewinnen kann, die vom Gesichtspunkte der gewöhnlichen Strukturlehre aus betrachtet als Analoge erscheinen. In diesem Sinne ist jedenfalls auch die oben erwähnte Formel der S-Form von Carbonsäuren als unvollkommen zu bewerten und

Digitized by Google

nicht mit solchen Formeln vergleichbar, die für solche Verbindungsformen aufgestellt werden können, deren Molekeln für sich also etwa im dampfförmigen Zustand existenzfähig sind.

Formulierung der in Lösung angenommenen Neutralmolekel von Elektrolyten.

Es fragt sich nun, ob es überhaupt möglich ist, für in Lösung befindliche Neutralmolekel echter Salze Strukturformeln nach Art der üblichen Valenzformeln aufzustellen, die einigermaßen das ausdrücken, was man sich über deren Zustand heute vorstellen kann.

Wenn wir auch die Annahme der Ionentheorie anerkennen wollen, daß in der Lösung eines Elektrolyten Ionen entgegengesetzter Ladung sich miteinander, wenn auch nur für eine mehr oder weniger schnell vorübergehende Zeit, zu elektrisch neutralen Atomaggregaten vereinigen müssen, so müssen wir doch jetzt für die Auffassung derartiger Gebilde die Forderung aufstellen, daß mit dem Verlust der elektrischen Aufladung, der bei einer Vereinigung der Ionen erfolgen würde, auch alle besonderen Anziehungskräfte zwischen den Atomen, die nur durch die Aufladung entstanden sind, wieder verloren gehen. Es kann daher in einer neutralen Molekel unmöglich mehr die Ammoniumfunktion mit vier gleichwertigen Wasserstoffatomen vorhanden sein, noch auch die der ein Zentralatom entsprechend seiner Koordinationszahl umgebenden Neutralteile. Eine Neutralmolekel etwa des Ammoniumnitrats würde sich zusammensetzen aus NH_3 und O_2NOH, der E-Form der Salpetersäure. Die Kräfte, die dann noch zwischen diesen Bestandteilen bestehen, unterscheiden sich zweifellos nur dem Grade, nicht der Art nach von denjenigen, die einerseits zwischen NH_3 und H_2O, andererseits zwischen O_2NOH und H_2O bestehen, d. h. es sind heterogene Assoziationsverbindungen, die der homogenen Assoziationsverbindung $(H_2O)_n$ durchaus entsprechen. Eine Neutral-

Digitized by Google

molekel von der Zusammensetzung des Ammoniumnitrats kann daher nur im Momente ihrer Entstehung bestehen. Soweit sie nicht wieder elektrolytisch dissoziiert, müssen sich andere Dissoziations- und Assoziationsvorgänge anschließen, die zu einem Gleichgewichtszustand führen, in dem die verschiedensten Assoziationskombinationen enthalten sind.

Ähnliches gilt von den Metallsalzen. Durch A. Werner haben wir gelernt, die früher nicht als Komplexsalze aufgefaßten einfachen Metallsalze in wäßriger Lösung als Aquokomplexe anzusehen. Aus Werners Untersuchungen über Übergangsreihen zwischen Anlagerungs- und Einlagerungsverbindungen wissen wir ferner, daß die Funktion eines Komplexes als Ion abhängig ist von der Zahl der Neutralteile, die mit dem Metallatom als dem Zentralatom des Komplexes verbunden sind. Soweit nicht andere Neutralteile vorliegen, haben also in wäßriger Lösung immer Wassermolekel die Funktion von Neutralteilen inne. Der Begriff der ionogenen Nebenvalenzzahl läßt sich demnach auch auf die einfachen Metallsalze in wäßriger Lösung ausdehnen, der besagt, daß eine gewisse Anzahl von als Nebenvalenzstellen bezeichneten Atombindungsstellen erst mit Neutralteilen besetzt sein muß, ehe die Ionenfunktion auftreten kann. Im Sinne der strukturchemischen Vorstellungen kann man sagen, daß die Wassermolekeln als Neutralteile diejenigen Reste substituieren, die innerhalb des wasserfreien Salzkrystalls durch ihre anziehenden Kräfte den Zusammenhalt des Krystalls bewirken. Diese Art der Substitution wird fortgesetzt, bis in den Ionen die sämtlichen räumlich bedingten Atombindungsstellen durch Aquogruppen besetzt sind und kann auch rückläufig verlaufen, indem über das erste elektrisch neutrale Glied der durch Hydratation des wasserfreien Salzes entstehenden Komplexe hinweg Aquogruppen durch Säurereste ersetzt werden, so daß nunmehr komplexe Anionen entstehen. Eine elektrisch neutrale Salzmolekel ist also zweifellos

Digitized by Google

ein sehr labiles Gebilde und ihre formelmäßige Darstellung für die Auseinandersetzung funktioneller Eigentümlichkeiten von Metallsalzen meist wertlos. Welchen Zustand eines echten Salzes man für die strukturelle Formulierung eines echten Salzes auch wählt, man wird nicht umhin können das ausdrücken zu müssen, was Werner als Nebenvalenzbindung bezeichnet und was wir verallgemeinernd als assoziative Bindung bezeichnen wollen. Die Vertiefung unserer Vorstellungen von der assoziativen Bindung und die Auffindung geeigneter Ausdrucksformen für dieselbe kann wohl als eine der wichtigsten noch zu lösenden Aufgaben der Strukturlehre organischer wie anorganischer Elektrolyte bezeichnet werden.

Salze und Pseudosalze, elektrolytische und nichtelektrolytische Komplexe.

Als Salze werden vielfach auch solche Metallverbindungen bezeichnet, die nach Lösung rein assoziativer Vereinigungen nach den gewöhnlichen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung, besonders auch in Dampfform, als monomolekulare Verbindungen bestimmt werden können und demnach die Aufstellung normaler Strukturformeln zulassen. Solche Verbindungen mögen entsprechend der neueren Terminologie von Hantzsch als Pseudosalze bezeichnet werden in Analogie zu der neuen Begriffsbestimmung der Pseudosäuren, nach Werner Anhydrosäuren, die ja auch nur als solche die Aufstellung von Strukturformeln nach den gewöhnlichen Valenzregeln zulassen.

Im Gegensatz zu ihnen sind als echte Salze nur solche Verbindungen aufzufassen, bei denen auch im festen nichtdissoziierten Zustande die anionischen und kationischen Bestandteile die Struktur, Affinitäts- und Bindungsbeziehungen und demnach auch die übrigen von der Beweglichkeit unabhängigen Eigenschaften wie z. B. die gleiche Art der Lichtabsorption besitzen wie in Lösung befindliche Ionen. Bei ihnen sind eben die Kräfte,

Digitized by Google

die den Zusammenhalt der einzelnen Komplexe zu größeren, d. h. Krystallaggregaten bewirken, rein elektrostatisch und lassen sich nicht durch den Bindestrich der gewöhnlichen Bindung darstellen.

Als Kennzeichen eines echten Salzes ist nach der hier vertretenen Auffassung demnach ganz allgemein der Widerstand einer festen Verbindung zu betrachten, ohne gleichzeitige Ionenbildung in den molekulardispersen Zustand überzugehen. Als echte Salze wird man danach alle Salze der Alkalien und Erdkalien auffassen können, die der drei- und vierwertigen Metalle aber wie auch solche mehrerer zweiwertiger Metalle besser nur dann, wenn diese Zentralatom eines salzbildenden Komplexes geworden sind wie die Metalle Eisen, Chrom und Zinn in $[Fe(OH_2)_6]^{\cdots}$, $[Fe(CN)_6]^{'''}$, $[Cr(NH_3)_6]^{\cdots}$, $[SnCl_6]''$; Verbindungen wie $AlCl_3$, $FeCl_3$, $CrCl_3$, $SnCl_4$, die sich in den molekulardispersen Zustand ohne gleichzeitige elektrolytische Dissoziation überführen lassen, sind dagegen Pseudosalze, aus denen echte Salze nur insofern entstehen, als sie sich zu Komplexen ergänzen.[1])

[1]) Das von anderen entsprechenden binären Verbindungen abweichende Verhalten der Alkali- und Erdalkalisalze steht im Einklang mit der röntgenographisch festgestellten Raumgitterstruktur von Verbindungen wie NaCl und $CaFl_2$. Bei diesen Verbindungen ist, worauf schon Pfeiffer [Zeitschr. f. anorg. Chem. 92, 376 (1915)] hinwies, jedes Atom als Zentralatom eines Komplexes auffaßbar. Das Natriumatom ist in einem solchen Komplex von 6 Chloratomen, das Calciumatom von 8 Fluoratomen in nächster Sphäre gleichartig umgeben. Positive Elemente höherer Wertigkeit müßten nun für eine entsprechende isotrope Anordnung der negativen Komponenten eine höhere Koordinationszahl als 8 haben, die wohl aus räumlichen Gründen unmöglich ist, da schon die Zahl 8 nicht häufig auftritt und jedenfalls nur möglich ist, wenn die Anordnungsmöglichkeit durch das Volumenverhältnis von Zentralatom und peripheren Bestandteilen begünstigt wird. Infolgedessen muß die Isotropie der Krystallstruktur und damit die Möglichkeit der Anordnung zu koordinativ gesättigten Komplexen bei binären Verbindungen sinken, je mehr das Zahlenverhältnis positiver und negativer Atome von dem Verhältnis 1 : 1 abweicht. Letztere Möglichkeit ist zwar noch vorhanden, solange eine zweidimensionale Iso-

Digitized by Google

Pseudosäuren, Pseudobasen und Pseudosalze sind indessen immer zu den Elektrolyten zu rechnen, als deren Charakteristikum wir es betrachten, daß mehr oder weniger starke Kraftfelder von ihren Molekeln ausgehen, durch die sie sich mit gleichartigen oder ungleichartigen weiteren Molekeln zu homogenen oder heterogenen Assoziationsverbindungen vereinigen können, denen eine polare Anordnung zukommt und die dann erst bei ihrer elektrolytischen Dissoziation zu zentral orientierten Komplexen zerfallen. Für die Assoziationsverbindungen der Elektrolyte wäre es dann oft nur eine Frage der Definition des Ionenbegriffs, ob man auch in ihnen wegen der zweifellos anzunehmenden Elektronenverschiebung einzelne Komplexe als Ionen gesondert betrachten will oder von Ionen erst nach tatsächlich erfolgter Dissoziation reden will, wenn die vom Zentralatom auf die es umgebenden gleichartigen Atome oder Gruppen ausgehenden Kräfte ebenfalls vollkommen gleichartig geworden sind. Entsprechend den obigen Darlegungen erscheint es vorteilhaft, außer bei krystallisierten echten Salzen, für die entsprechend

tropie erhalten bleibt, die man wohl meist bei binären Verbindungen mit dem Verhältnis 1 : 1 als möglich annehmen kann. Bei Verbindungen mit den Verhältniszahlen 1 : 3 und 1 : 4, wie wir sie z. B. bei den Haloiden der drei- und erst recht der vierwertigen Metalle finden, ist aber wohl auch die Möglichkeit dieser niedrigeren Isotropie fortgefallen und damit auch die Fähigkeit zur Komplexbildung verschwunden. Das gleiche gilt auch für die Struktur der einzelnen größeren Bruchstücke, in die ein Krystall bei seiner Dissoziation zunächst zerfällt. So ist die Struktur von $(AlCl_3)_2$ und $(FeCl_3)_2$ vermutlich unsymmetrisch und etwa im Sinne der Formel

zu schreiben, in der nur ein Metallatom koordinativ gesättigt ist und die Kraft, mit der es ein viertes, fünftes und sechstes Halogenatom an sich kettet, schwächer ist als die der drei Hauptvalenzen. Die Unterscheidung zwischen Haupt- und Nebenvalenzen ist dann wohl im Falle der Bindung assoziierter Molekeln berechtigt, während diese Begriffe bei salzbildenden Komplexen nur formelle Bedeutung haben und keine funktionellen Unterschiede ausdrücken können.

Digitized by Google

dem Vorgehen mancher Physiker die Möglichkeit besteht, auch im nichtdissoziierten Zustande einzelne Atome oder Komplexe als Ionen zu bezeichnen, nur den in Lösung befindlichen elektrisch geladenen Komplexen den Ionenbegriff vorzubehalten. Zu der eben genannten Kategorie von Elektrolyten, deren Vertreter wir zum Unterschied von echten Salzen oder Elektrolyten erster Art auch als Elektrolyte zweiter Art zusammenfassen können, gehören außer den nicht salzartigen Metallverbindungen fast alle Hydride, Halogenide, Oxyde, Sulfide, Nitride, Phosphide usw. im prinzipiellen Sinne mit alleiniger Ausnahme der ausgesprochen homöopolaren Verbindungen, als die wir z. B. die mehratomigen Molekeln der Elemente auffassen können, wie auch derjenigen Vertreter der heteropolaren Verbindungen, bei denen wie in CH_4, CCl_4, SF_6 ein Atom seine sämtlichen Koordinationsstellen besetzt hat und für die Bildung polarer Assoziationsverbindungen daher nicht in Betracht kommt. Die Ionenbildungstendenz aller dieser Verbindungen erster wie höherer Ordnung ist bei homogener Assoziation durchweg sehr gering und schwankt bei heterogener Assoziation je nach der Stärke der Kraftfelder und des elektrochemischen Gegensatzes der beiden an der Ionenbildung beteiligten Komponenten in so weiten Grenzen, daß es nicht angeht, eine Verbindung aus der Zahl der Elektrolyte deshalb auszuschließen, weil ihre Lösung in einem bestimmten Lösungsmittel, etwa Wasser, dessen Leitfähigkeit nicht meßbar erhöht.[1])

[1]) Da die langsame Einstellung konstanter Leitfähigkeit für die Definition der Elektrolyte bedeutungslos ist, müssen auch die Verbindungen, die früher wegen dieser Eigenschaft als Pseudosäuren und Pseudobasen bezeichnet und zu den Nichtelektrolyten gerechnet wurden, jetzt formell den Elektrolyten zugeordnet werden. Vgl. dazu das später folgende Kapitel über „Keto- und Enolform in ihrer Beziehung zu den aus ihnen entstehenden Ionen". Übrigens ist auch bei echten Salzen eine langsame Einstellung konstanter Leitfähigkeit nichts ganz Ungewöhnliches, z. B. wenn in einem Metallkomplex ein Neutralteil, etwa NH_3, durch einen anderen, etwa OH_2, ersetzt wird.

Digitized by Google

Im Gegensatz zu den stets polar angeordneten Assoziationsmolekeln der Elektrolyte sind die zentrisch orientierten Komplexe immer entweder Ionen oder Nichtelektrolyte ohne ausgesprochenes Assoziationsvermögen.

Für die Kennzeichnung der Beziehungen zwischen Elektrolyten und Nichtelektrolyten sind nun gerade die Metallverbindungen von Verbindungen mit labilem Wasserstoff besonders geeignet. So lassen sich bekanntlich die Acetylacetonate verschiedener, besonders dreiwertiger Metalle leicht in den molekulardispersen Zustand überführen, und man erhält für sie in gasförmigem wie auch im Zustand der Lösung in nicht dissoziierenden organischen Lösungsmitteln Zahlenwerte, die den einfachen Molekulargewichten entsprechen. Die Acetylacetonate der Alkalien besitzen dagegen diese Eigenschaft nicht, was nicht erklärbar wäre, wenn man für sie eine den Verbindungen mit dreiwertigen Metallatomen entsprechende Konstitution annehmen wollte. Eine einfache Deutung dieser Erscheinung ist die, daß in den Acetylacetonaten der Alkalien Elektrolyte vorliegen, in denen die Gruppe

$$[H_3C—CO—CH—CO—CH_3]'$$

mit gleichartig fungierenden und konstitutionsidentischen Acetylgruppen als negativ aufgeladenes Ion dem positiv geladenen Alkalimetall gegenüberstehend gedacht werden kann[1]), während in den elektrisch neutralen Acetyl-

[1]) Wegen der starken Tendenz des Alkalimetallatoms zur Abgabe eines Elektrons wird man wohl auch in den assoziierten Molekeln des Natriumacetylacetons und analoger Verbindungen, die in nicht dissoziierender z. B. benzolischer Lösung anzunehmen sind, solchen Gruppen eine den wirklichen Ionen näherstehende von der der freien Enolform konstitutionsverschiedene Struktur zuschreiben können. Es würde das den Verhältnissen entsprechen, wie sie nach dem optischen Befunde von Hantzsch [Ber. d. d. chem. Ges. **50**, 1422 (1917)] in der Lösung der Trichloressigsäure in Petroläther anzunehmen sind, mit dem Unterschiede, daß die ionogene Strukturmodifikation hier wesentlich auf Rechnung des Ionenbildungsbestrebens des anionischen, dort des kationischen Bestandteils zu setzen ist.

Digitized by Google

acetonaten der mehrwertigen Metalle infolge des in valenzmäßiger wie koordinativer Hinsicht gleich vollständigen inneren Ausgleichs des Kraftfeldes zwischen Zentralatom und peripheren Gruppen ein nach außen hin abgeschlossener nicht assoziationsfähiger und nicht elektrolytischer Komplex entstanden ist.

Über die Ursache der Tendenz zur Ionenfunktion.

Wir wollen als Ergebnis unserer Betrachtungen die Hypothese aufstellen, daß die Tendenz zur Ionenfunktion bei allen Säuren, Oxo-, Halogeno-, Cyanatosäuren, wie auch bei den verschiedenen sonstigen Verbindungsklassen mit beweglichen Wasserstoffatomen auf eine gleichartige Ursache zurückzuführen ist, nämlich auf das Zusammenwirken mehrerer negativer Atome, Sauerstoff oder Halogenatome, beziehungsweise mehrerer reaktiver Gruppen auf dasselbe Atom. Das Gleiche gilt bei Basen beim Zusammenwirken mehrerer Wasserstoffatome beziehungsweise positiv induzierender Gruppen. Wir hätten somit bei den verschiedenen Verbindungsklassen mit beweglichen Wasserstoffatomen für Ionen und ionogene Bestandteile ihrer Salze eine Anordnung der peripheren Gruppen anzunehmen, die derjenigen in der bisher als Pseudosäuren bezeichneten symmetrischen Form näher steht als der in der unsymmetrischen von Hantzsch als Aci- oder Isoform bezeichneten Form für den undissoziierten Zustand anzunehmenden Konstitution. Das wesentliche für die Tendenz zur Ionenfunktion ist demnach nicht so sehr die Anordnung der Pseudosäure und die Art der Bindung des beweglichen Wasserstoffatoms, als die Anordnung des Restes, der nach dessen Abdissoziieren übrig bleibt.

Es ist nun, wie schon früher ausgeführt wurde, unverkennbar, daß die acidifizierende Wirkung sowohl reaktivierender Gruppen als auch einzelner mit demselben Atom verbundener negativer Atome paralysiert wird durch die Wirkung einzelner positivierend wirkender

Digitized by Google

Wasserstoffatome, ebenso wie auch durch diejenige von wasserstoffhaltigen Gruppen, nämlich der Alkyl-, Amino- und Hydroxylgruppe. Man kann daher nicht von der induzierenden Wirkung einzelner Gruppen oder negativen Atome reden, ohne die antagonistische eben so stark induzierende Wirkung der Wasserstoffatome mit in Rechnung zu ziehen. Auch wird man die besonders stark induzierende Wirkung, die sich bei dem Zusammenwirken gleichartiger Liganden auf ein einzelnes Atom zeigt, nicht so sehr auf die besondere doppelte oder dreifache Bindung derselben zurückführen können[1]), als auf die den Atomen als solchen innewohnende positivierende oder negativierende Kraft. Bei mehrwertigen negativen Elementen erfährt diese natürlich eine Schwächung, wenn die Atome ihrerseits wieder mit Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Radikalen verbunden sind, umgekehrt kommt sie dann besonders zum Ausdruck, wenn die negativen Atome ohne gleichzeitige Anwesenheit des antagonistisch wirkenden Wasserstoffs in einem Teile der Molekel derart angehäuft sind, daß sie auf ein einzelnes Atom einwirken können.

Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet erscheinen die Ionen mit ausgesprochen zentrisch orientierter Anordnung als vollkommene Analoga. Die peripheren Atome bestimmen den elektrochemischen Charakter des Ions, indem unter ihrem zusammenwirkenden Einfluß dem Zentralatom seine elektrische Aufladung, d. h. die Aufnahme oder Abgabe eines oder mehrerer Elektronen aufgezwungen wird. Gleichzeitig werden hierbei die durch die innere Energie des Atoms bestimmten Eigenschaften wie Bindefähigkeit und Absorptionsvermögen weitgehend beeinflußt. Die induzierende Wirkung ist somit entweder als eine direkte, von Atom zu Atom erfolgende oder als eine indirekte, über mehrere zwischen peripherem und zentralem Atom gelegene Glieder hinweg erfolgende auf-

[1]) Vgl. F. Henrich, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 771 (1900).

Digitized by Google

zufassen. Direkte oder primäre Induktion liegt vor in Ionen, zu denen einerseits das Ammonium- und Phosphoniumion, andererseits Ionen der Halogen- und Sauerstoffsäuren gehören.

Zu den durch sekundäre Induktion gebildeten Ionen gehören von Kationen vor allem die Ionen der anorganischen Komplexsalze, so die der Hydrate oder Aquosalze, zu denen in wäßriger Lösung wohl alle nicht andere Komplexe bildende Metallionen gehören, sowie die der Metallamminsalze, ferner die Ionen des Alkylammoniums und Alkylsulfoniums sowie schließlich diejenigen solcher salzartigen Verbindungen, in denen mehrere Aminogruppen mit demselben Atome verbunden sind, wie es in den Salzen der Amidine und besonders des Guanidins der Fall ist, welch letzteres als Salz des Ions $[C(NH_2)_3]^+$ zu formulieren wäre.

Die äußerst stark basischen Eigenschaften des Guanidiniumhydroxyds wären unerklärlich, wenn man etwa einem einzelnen der drei Stickstoffatome eine besondere Funktion zuerteilen und es zum Zentralatom eines Ammoniumkomplexes werden lassen wollte, oder gar entsprechend der Formulierung

$$(NH_2)_2{=}C{=}NH(HCl)$$

der Carbiminogruppe eine besonders stark basische Funktion zuschreiben wollte, während das analog formulierbare Cyanamid

$$HN{=}C{=}NH$$

statt besonders basischer Eigenschaften eher die Funktion einer Säure besitzt.

Unter die Anionen, deren Aufladung durch sekundäre Induktion des Zentralatoms erfolgt, sind besonders die zahlreichen Verbindungen zu rechnen, bei denen das Zentralatom mit der Nitro- und der Cyangruppe verbunden ist. Die Funktion dieser Gruppen ist bei Anionen mit metallischen Zentralatomen sicher von der gleichen Art wie die der Verbindungen, die den Ausgangspunkt dieser Betrachtungen bilden.

Digitized by Google

Dieser Ionenart schließt sich eine weitere, seltenere mit tertiärer Induktion an, zu denen etwa die kationischen Komplexionen mit Alkoholen oder Äthern bzw. Aminen als Neutralteilen und die mit den Resten der Sauerstoffsäuren oder der Rhodanwasserstoffsäure als peripheren Komplexbildern gehören.

Induktionswirkung höherer Ordnung kann man vielleicht unter den anorganischen Komplexen, z. B. bei den Heteropolysäuren annehmen, vor allem aber spielen sie bei den Verbindungen des Kohlenstoffs eine wesentliche Rolle. Der Einfluß, den einzelne Atome oder Gruppen bei ihrer Einführung in organische säure- oder basenbildende Verbindungen haben, ist ja vielfach untersucht worden. Die Säuren- oder Basenfunktion, die etwa in der Carboxylgruppe oder Aminogruppe als Funktion eines Zentralatoms erkennbar ist, ist bekanntlich stark beeinflußbar durch Atome oder Gruppen, die in den mit der Carboxyl- oder Aminogruppe verbundenen Kohlenwasserstoffrest eingeführt werden. Dabei wird dieser Einfluß außer durch die Natur der eingeführten Reste auch durch die Stellung bestimmt, die ein solcher Substituent einnimmt. Insbesondere ist bekanntlich die Stellung des Substituenten in einem Benzolkern, der mit einem zur Zentralatomfunktion geeigneten Atom verbunden ist, wesentlich für die Stärke der induzierenden Wirkung auf dieses. A. v. Baeyer hat in seinen Untersuchungen über Dibenzalaceton und Triphenylmethan[1]) diesen induzierenden Einfluß auf das mit drei Phenylresten verbundene Kohlenstoffatom untersucht. Er benennt die Form der Affinitätsbetätigung, zu der das zentrale Kohlenstoffatom bei seiner Bindung an stark negative, d. h. selber zu Ionenbildung neigende Reste befähigt ist, mit der Bezeichnung Carboniumvalenz, und bezeichnet den mit dem Auftreten von Farbe einhergehenden salzartigen Zustand der Verbindung als Halochromie. Er stellte

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1189, 3013 (1902).

Digitized by Google

fest, daß durch den Eintritt von Substituenten in die Phenylreste die Beständigkeit des durch Halochromie erkennbaren Carboniumzustandes verändert wird, und zwar gilt für die Substitution durch Methyl- und Methoxylgruppen die Gesetzmäßigkeit, daß bei gleichartigem Eintritt des Substituenten in die Phenylreste die Beständigkeit gegen Hydrolyse und Verlust der Halochromie in der Reihenfolge meta, ortho, para steigt. Über die Wirkung, die die stufenweise Einführung von Substituenten in die entsprechenden Stellen der drei Phenylreste ausübt, sagt das Potenzengesetz aus, daß die Einführung jedes weiteren Substituenten zahlenmäßig eine Wirkung hat wie die der zweiten Potenz der vorhergehenden. Es fällt nun auf, daß diese potenzierende Wirkung ganz derjenigen entspricht, die man beim sukzessiven Eintritt mehrerer reaktivierender Gruppen in eine einfache Wasserstoffverbindung beobachtet.

Es liegt nahe, auch die Triphenylmethanfarbstoffe und ähnlich konstituierten Verbindungen, wie die Salze der Indamine und Indophenole als solche aufzufassen, bei denen ebenso wie bei den aus den Methoxyderivaten des Triphenylcarbinols entstehenden halochromen Verbindungen das zentrale Kohlenstoff- oder Stickstoffatom als Zentralatom fungiert. Baeyer hat die von ihm aufgestellte Hypothese[1]), nach der diese Verbindungen als halochrome Carbonium- bzw. Azoniumsalze wie die einfachen Triphenylmethanabkömmlinge aufzufassen seien, später[2]) verworfen und durch die weniger einfache Hypothese ersetzt, daß zwischen einem als chinoid angenommenen Benzolkern und einem gewöhnlichen eine fortwährende Oszillation bestehe, die eine gegenseitige Überführung in die beiden Zustände ermöglicht, da sich zeigte, daß nur das mehrfach in para-Stellung durch Amino- oder Hydroxylgruppen substituierte Triphenylcarbinol zur

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 38, 569 (1905).
[2]) Diese Annalen 354, 152 (1907).

Digitized by Google

Bildung echter Farbstoffe mit charakteristischen Spektren befähigt ist. Indessen scheint dieser Befund jetzt nicht mehr die Richtigkeit der Hypothese der Halochromie echter Farbsalze auszuschließen, wenn man bedenkt, daß diejenigen Gruppen, die eine besonders starke induzierende Wirkung ausüben, nämlich die Amino- und die Hydroxylgruppe, eigenes Ionenbildungsvermögen besitzen, das sie zwar als induzierende Gruppen nicht betätigen, das aber dann wieder mehr zur Geltung kommt, wenn ihre Stellung eine induzierende Wirkung weniger begünstigt. Es ist daher verständlich, daß Gruppen, die wie die Methyl- oder Methoxylgruppe keine oder geringe Fähigkeit zur selbstständigen Salzbildung besitzen, auch in der minder begünstigten ortho- und meta-Stellung induzierende Eigenschaften besitzen, die bei der Amino- oder Hydroxylgruppe im Falle der Salzbildung unwirksam werden, weil nicht etwa ein von ihnen induziertes Atom, sondern die Gruppen selber zu Zentren der Ionenbildung werden. Gegen die übliche Formulierung der sogenannten chinoiden Farbstoffe und für ihren Ersatz durch Komplexformeln sind kürzlich von Fierz und Köchlin[1]) eine Reihe von Gründen angeführt worden, auf die hier nur hingewiesen werden soll. Es hat nicht mehr Sinn, in diesen Verbindungen den substituierten Phenylresten verschiedene Funktionen zuzuschreiben als den Aminogruppen im Guanidiniumion oder den Sauerstoffatomen im Anion der Kohlensäure. In der Tat sind alle diese Farbsalze von einfachen Salzen mit zentrisch orientierten Ionen ableitbar durch Einschaltung von Phenylen- oder substituierten Phenylengruppen zwischen Zentralatom und induzierenden Gruppen oder Atomen, was durch folgende Zusammenstellung veranschaulicht werden mag, in der links die einfachen Salze, rechts die davon abgeleiteten Salze stehen.

---

[1]) Helv. chim. Acta **1**, 210 (1918); vgl. auch H. Kauffmann, Ber. d. d. chem. Ges. **52**, 1422 (1919).

Digitized by Google

$[C(NH_2)_3]'Cl'$, Guanidinhydrochlorid	$[C(C_6H_4{:}NH_2)_3]'Cl'$ Pararosanilinhydrochlorid.
$[CO_3]''Na'_2$ Natriumcarbonat	$[C(C_6H_4{:}O)_3]''Na'_2$ Aurinnatrium.
$[C(NO_2)_3]'Na'$ Trinitromethannatrium	$[C(C_6H_4{:}NO_2)_3]'Na'$ p-Trinitrotriphenylmethannatrium
$[NO_2]'Na'$ Natriumnitrit	$[N(C_6H_4{:}O)_2]'Na'$ Indophenolnatrium.

Wir verdanken A. Werner die Erkenntnis, daß das elektrochemische Verhalten eines Komplexes abhängig ist von dem gegenseitigen Verhältnis der mit einem Zentralatom unmittelbar verbundenen Atomgruppen positiven oder negativen Charakters. Diese Abhängigkeit wird von Werner[1]) sehr schön veranschaulicht in den von ihm zusammengestellten Übergangsreihen zwischen Anlagerungs- und Einlagerungsverbindungen, in denen das elektrochemische Verhalten eines Komplexes als direkte Funktion der Zahl der mit einem zentralen Metallatom verbundenen positiven oder negativen Atomgruppen erscheint. Werner[1]) weist bei Besprechung der ionogenen Valenzzahl auf die bemerkenswerte Analogie hin, die in diesem Verhalten mit dem der Sauerstoffsäuren mit vier Atomen Sauerstoff liegt. Das Phosphorsäureanion besteht danach z. B. aus einem Phosphoratom als Zentralatom, dem als „Neutralteile" vier Sauerstoffatome angelagert sind. Durch jeweiligen Ersatz eines solchen einatomigen negativen Neutralteiles durch ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest wird die Säurefunktion stufenweise abgeschwächt, bis sie sich bei Ersatz der vier Sauerstoffatome durch Wasserstoffatome oder Alkylreste im Phosphoniumion in die reine Basenfunktion umgewandelt hat.

Es sei nun darauf hingewiesen, daß hier ein Prinzip zutage tritt, dessen Gültigkeit nicht auf Sauerstoffsäuren beschränkt ist, sondern ebenso auch in anderen Fällen

[1]) Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der organischen Chemie.

Digitized by Google

gilt, wenn ein Atom unter dem gemeinsamen Einfluß mehrerer mit ihm verbundener gleichartiger Atome steht.

Das Prinzip kann natürlich nur dann deutlich zum Ausdruck kommen, wenn die induktive Kraft der Atome oder Atomgruppen innerhalb des Bereichs der Koordinationszahl ausreicht, um überhaupt Ionenbildung hervorzurufen, und das gilt für die einzelnen Atome des am stärksten positiv induzierenden Elements, nämlich Wasserstoff, erst bei der Induktion von Atomen der Stickstoffgruppe, während sie für die Induktion des Kohlenstoffs ebensowenig hinreicht wie umgekehrt Halogenatome hinreichen um eine genügende negative Induktion zu bewirken. Letztere tritt erst ein durch die Wirkung der zweiwertig negativen Atome Sauerstoff und Schwefel, deren mehrfache Bindung nach dem formellen Valenzschema das geladene Zentralatom Kohlenstoff, abgesehen von den Elektrovalenzen, hinsichtlich seines Bindungsvermögens als noch mehr wie vierwertig, bei zweifacher Aufladung als sechswertig erscheinen läßt.

Wir haben aber schon gesehen, daß auch einwertige Atomgruppen, die als periphere Atome entweder solche von Wasserstoff oder von Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten, oft zur Ionenbildung hinreichen, wenn die Zahl der induzierenden Gruppen die Zahl der einfachen peripheren Atome, die keine ausreichende Beeinflussung des Zentralatoms zeigen, nicht übersteigt. Wird in solchen Atomgruppen die Wirkung dieser peripheren Atome nicht kompensiert durch gleichzeitige Anwesenheit von im entgegengesetzten Sinne wirkenden Atomen oder Gruppen, so ist ihre vereinigte Wirkung, wenn auch sekundärer Art, doch wesentlich stärker als die der einfachen Atome. Wenn wir zunächst positiv induzierende, also wasserstoffhaltige Gruppen ins Auge fassen, so verdient besonders die starke Überlegenheit der Alkylreste hinsichtlich ihrer positiv induzierenden Wirkung im Vergleich zu derjenigen einfacher Wasserstoffatome hervorgehoben zu werden, da ihre Allgemein-

Digitized by Google

gültigkeit meines Wissens bisher nirgends ausgesprochen worden ist. Sie zeigt sich direkt in der erwähnten wesentlich stärkeren Basizität der alkylierten Oniumbasen, verglichen mit der der einfach wasserstoffhaltigen, die auch dann noch zur Geltung kommt, wenn die Induktion wie im alkylsubstituierten Triphenylcarboniumion eine solche höheren Grades ist. Am deutlichsten dürfte aber die relativ starke Induktion der Alkylgruppen bei der direkten Einwirkung auf das Kohlenstoffatom hervorvortreten. So zeigen nach Walden[1]) tertiäre Jodide — z.B. tertiäres Butyljodid $(CH_3)_3CJ$ — in flüssigem Schwefeldioxyd nennenswertes elektrisches Leitvermögen, wir kennen demnach auch das Trimethylcarboniumion $[C(CH_3)_3]^{\cdot}$, während ein einfaches Hydrocarboniumion $[CH_3]^{\cdot}$ unbekannt ist.

Indirekt zeigt sich die stärkere positive Induktion an einer immer wiederkehrenden Erscheinung, die in unmittelbarem Zusammenhang mit dem oben angeführten Prinzip steht, nämlich in der Herabsetzung der Elektroaffinität von zusammengesetzten Anionen bei Eintritt von Alkylresten an Stelle von Wasserstoff, wie sie z. B. in den geringeren Bildungs- und stärkeren Neutralisationswärmen der Alkoholate im Vergleich mit derjenigen der einfachen Hydroxyde der Alkalien erkenntlich wird. Sie tritt ferner in Erscheinung in der niederen Dissoziationskonstante der Fettsäuren im Vergleich mit ihrem niedersten Gliede der Ameisensäure, umgekehrt in der die der höheren Fettsäurereste wesentlich übertreffenden Wirkung des Formylrestes in den Verbindungen vom Typus des Diacyl- und Triacylmethans, des Acyl- und Diacylessigesters und Acylmalonesters. Diese Unterschiede sind bei der Formulierung der Ionen derartiger Verbindungen, sowie ihrer aus Ionen zusammengesetzten echten Salze als Abkömmlingen der Enolformen ebensowenig verständlich, wie die wesentliche Verstärkung der Säureeigenschaft bei Ersatz eines Wasserstoffatoms der Methylengruppen im

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2029, 2031 (1902).

Digitized by Google

Diacylmethan und Acylessigester durch einen weiteren Acylrest. Ausgesprochene Säureeigenschaften treten bei diesen Verbindungen nur dann auf, wenn wenigstens einer der Acylreste durch die Formylgruppe gebildet wird. Der Alkylrest drückt, wie man hieraus erkennt, die negativ induzierende Kraft, die durch das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe ausgeübt wird, auf einen sehr geringen Betrag herab, wie auch die von reinen Fettsäuren abgeleiteten Diacylamide im Gegensatz zu den analogen Amiden mit wasserstofffreien Resten keinen Säurecharakter besitzen.

Auch die negativ induzierenden Reste, wie die Cyangruppe, die Nitrogruppe und die Trichlormethylgruppe, zeichnen sich dadurch aus, daß sie valenzchemisch als einfach an das Zentralatom gebundene Reste erscheinen. Von diesen treten die beiden ersteren als direkt und indirekt induzierende Radikale auf, das letztere ebenso, aber als direkt induzierendes wie in der Trichloressigsäure nur unter gleichzeitiger Koppelung mit zweiwertigen negativ induzierenden Atomen. Das anscheinende Unvermögen zu einer andersartigen Induktionswirkung dürfte aber nur auf die leichte Abspaltbarkeit von Chlorwasserstoff zurückführbar sein, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß wenn es gelänge ein peripher halogensubstituiertes Isobutan darzustellen, dieses sich als zur Anionbildung geeignet erweisen würde. Es ist auffallend, daß die Wirkung der genannten Gruppen, soweit sie an Verbindungen analogen Aufbaues miteinander verglichen werden können, wenigstens der Größenordnung nach gleichwertig ist, trotzdem die Zahl der die Induktion bewirkenden peripheren Atome vom Chlor zum Stickstoff abnimmt.

Verbindungen wie Trichloressigsäure und Trinitromethan, die rein strukturell einem recht verschiedenen Typus anzugehören scheinen, zeigen doch, verglichen mit ihren wasserstoffreicheren Analogen, der Essigsäure und dem Nitromethan, bemerkenswerte Analogien, insofern

Digitized by Google

als ihre Neigung, Pseudosalze zu bilden, bzw. in einen gegen Dissoziation widerstandsfähigen Komplex einzutreten, sehr herabgesetzt ist. Ein durch seine Farbreaktion geeignetes Reagens, um den Übergang eines Anions in den Zustand der nichtionogenen, direkten Bindung nachzuweisen, ist die wäßrige Lösung eines Ferrisalzes oder besser noch frisch gefälltes Ferrihydroxyd. Dieses gibt bekanntlich mit vielen die Hydroxylgruppe enthaltenden Verbindungen in wäßriger Lösung intensiv und meist rot gefärbte Verbindungen, so mit den Carbonsäuren, den Enolverbindungen der Diketone oder Ketonsäureester, dem Isonitromethan mit seinen Homologen, nicht dagegen mit Trichloressigsäure und Trinitromethan, deren wäßrige Ferrisalzlösung auch bei erheblichem Überschuß letzterer Verbindungen nur die hellgelbliche Farbe der Hexaaquoferrisalze zeigen. Daß das dadurch angezeigte Widerstreben, den Zustand des freien Ions aufzugeben, nicht etwa auf die größere Stärke als Säure zurückgeführt werden kann, geht daraus hervor, daß Säuren, deren Dissoziationskonstante von der gleichen Größenordnung ist, wie die Halogenwasserstoffsäuren und besonders die Rhodanwasserstoffsäure, starke Neigung zeigen, farbige Ferrikomplexe zu bilden. Cyanoform ist ebensowenig wie Nitroform zur Bildung von Ferrikomplexen geeignet, während Dicyanamid mit seiner schwachen Eisenchloridreaktion ein Übergangsglied bildet.

Die Ursache der verschiedenen Neigung zur Komplexbildung dürfte die gleiche sein, die auch die Beständigkeit und Existenzfähigkeit von Nitrato-, Chlorato- und besonders Perchloratokomplexen herabsetzt bzw. ausschließt. Ionen, die ein besonders stark, d. h. mehrfach in gleichem Sinne induziertes Zentralatom enthalten, zeigen in dem Maße, wie dessen Spannungszustand wächst, auch ein wachsendes Widerstreben, den selbständigen Ionenzustand aufzugeben, um als periphere Glieder ein neues Zentralatom durch Induktionen höheren Grades noch stärker zu beeinflussen als das eigene.

Digitized by Google

Wir kommen aus allen bisher dargelegten Gründen zu dem Schluß, daß die von A. Werner für anorganische Komplexe eingeführte Auffassung, nach der ein Ion oder ein ionogener Bestandteil sich aus einem Zentralatom und mehreren dasselbe gleichartig umgebenden, demnach auch beeinflussenden peripheren Atomen oder Atomgruppen zusammensetzt, auch für eine große Zahl organischer Verbindungen gilt. Die Werner'sche Formulierung anorganischer Komplexe, deren Übertragung auf rein organische Verbindung bisher nur an dem Umstande scheiterte, daß die aus dem Verhalten elektrisch neutraler Molekeln abgeleiteten Regeln der Valenzhypothese eine solche scheinbar nicht zulassen, trägt auch bei ihrer Übertragung auf die Ionen organischer Verbindungen den wirklichen Verhältnissen am besten Rechnung.

Über den komplexartigen Aufbau scheinbar nicht komplexer Ionen und deren Bildung aus Assoziationsverbindungen.

Es soll nunmehr untersucht werden, ob es unter den in Lösungen anzunehmenden Ionen überhaupt noch solche gibt, für deren Bildungstendenz man notwendigerweise eine andere Deutung als die bisher benutzte des durch periphere Atome oder Reste induzierten Zentralatoms heranziehen muß. Die einzigen Ionen, die auf den ersten Blick hin nicht als Komplexionen erscheinen, sind, abgesehen von den möglicherweise nicht hydratisierten Alkalimetallionen hohen Atomgewichts, das H-Ion, die Halogenionen, das OH-Ion (SH- und SeH-Ion) und die aus letzterem durch Ersatz von H durch einen Rest R ableitbaren Ionen RO-, (RS-, RSe-), sowie einige komplizierter zusammengesetzte stickstoff- und sauerstoffhaltige Ionen.

Die Nichtexistenz des einfachen H-Ions in Lösung dürfte heute feststehen. Dasselbe ist nach den heutigen gut begründeten Vorstellungen über den Atomban nichts anderes als der Atomkern der Ordnungszahl 1, demnach in seinen Dimensionen von einer ganz anderen Größen-

Digitized by Google

ordnung als alle anderen Atome oder Atomaggregate. Es ist daher ganz ausgeschlossen, daß das einfache H-Ion nur eine Wanderungsgeschwindigkeit hätte, die knapp doppelt so groß wäre, als wie die des OH-Ions. Das vermeintliche H-Ion ist also in wäßriger Lösung zweifellos mindestens an eine Wassermolekel gebunden und entspricht dann als Hydroxonium OH_3 vollkommen dem Ammonium NH_4 mit dem einzigen Unterschiede, daß statt vier nur drei Wasserstoffatome an das Zentralatom gebunden sind. Nicht ein Wasserstoffatom, sondern das Sauerstoffatom wäre hiernach Träger der elektrischen Ladung.

Ebenso ist dann natürlich auch das OH-Ion für sich nicht existenzfähig, sondern ebenfalls nur vereinigt mit mindestens einer Molekel Wasser, mit dem es den Dihydroxyl-Wasserstoffkomplex $[H(OH)_2]$ bildet, in dem entgegen der Grundannahme der Valenzhypothese das Wasserstoffatom mit zwei gleichen Affinitätsbeträgen an Hydroxylgruppen gebunden ist.

Es ist in hohem Grade wahrscheinlich, daß zwei und drei die Koordinationszahlen von Wasserstoff und Sauerstoff sind, die nicht überschritten werden können. Diese hinter derjenigen aller übrigen Elemente zurückbleibende Koordinationszahl des Wasserstoffs und der nach Verlust eines Elektrons mit keinem andern Atom vergleichbare Zustand des Wasserstoffatoms bedingen Eigentümlichkeiten der Wasserstoffverbindungen, durch deren Verallgemeinerung die Valenzhypothese zu nicht mehr haltbaren Fehlschüssen geführt worden ist. Wenn man die schon von Werner vertretene und neuerdings aus rein physikalischen Gedankengängen heraus von Kossel[1]) begründete Auffassung, daß die gegenseitige Anziehung der Atome auf reine Zentralkräfte zurückgeführt werden kann, die zudem bei heteropolaren Verbindungen nach Kossel überwiegend elektro-

[1]) Ann. d. Phys. 49, 229 (1916).

Digitized by Google

statischer Natur ist und den Gesetzen der Elektrostatik folgt, auf den Wasserstoff überträgt, so wäre es nicht verständlich, warum dieses Element immer nur die Fähigkeit haben sollte, an sein Atom nur ein einziges weiteres zu ketten. Wenn man bei vielen Wasserstoffverbindungen ein Verhalten beobachtet, das trotzdem eine solche Annahme zu begründen scheint, so sollte man, statt verallgemeinernde prinzipielle Schlüsse im Sinne der Valenzhypothese zu ziehen, eher fragen, welche besonderen Umstände eine weitere Bindefähigkeit im einzelnen Falle verhindern. Wenn man von den wasserstoffhaltigen Verbindungen absieht, zeigen gerade die heteropolaren Verbindungen mit Atomen niedriger Wertigkeit einen besonders festen Zusammenhalt ihrer Atome in größeren Atomaggregaten, der erst bei sehr hohen Temperaturen gelockert wird und, wie am Beispiel der Alkalihalogenide aus ihrem röntgenographisch feststellbaren Krystallaufbau erkennbar ist, keine Anhaltspunkte für die Annahme der gesonderten Existenz selbständiger Molekeln bietet.

Selbständige neutrale Molekeln sind bei niederer Temperatur sonst nur bei ausgesprochen homöopolaren Verbindungen beobachtet worden, d. h. bei freien Elementen und Verbindungen von Elementen, die im periodischen System nicht weit auseinander liegen, ferner bei solchen Verbindungen mehrwertiger Elemente, bei denen die an einem Atom desselben haftenden andersartigen Atome die Koordinationszahl erreichen oder annähernd erreichen, ohne eine zur Herbeiführung des Ionenzustandes hinreichende induktive Kraft gewonnen zu haben, wie z. B. bei CCl_4, $SnCl_4$, SF_6. Solche Verbindungen kann man als Idiotrope, d. h. zur Bildung elektrisch neutraler Einzelmolekeln neigende Verbindungen zusammenfassen und von den Ionotropen trennen, die die überwiegende Neigung zum Zerfall in elektrisch geladene Einzelmolekeln haben.

Eine Reihe von Wasserstoffverbindungen bilden nun

Digitized by Google

Übergangsglieder zwischen diesen Verbindungsklassen, und wir dürfen daher bei ihnen Eigenschaften erwarten, die für echte Ionotrope, wie etwa die Alkalihalogenide, typisch sind und die für binäre Verbindungen etwa in dem Sinne umschrieben werden können, daß ein Atom des einen Elementes über die Valenzzahl hinaus so viel Atome des anderen Elementes in seinen Anziehungsbereich zieht, als der räumlich bedingten Koordinationszahl entspricht. Diese von den einzelnen Atomen auf alle räumlich erreichbaren andersartigen Atome ausgehende Kraft äußerst sich in Verbindungen mit Atomen hinreichender Koordinationszahl, wie den Alkalihalogeniden, als Krystallisationskraft. Bei Verbindungen dagegen, die Atome niedrigerer Koordinationszahl enthalten als solche der Vierzahl, kann sie sich nur in der Form der Assoziation äußern. Bei diesen ist nämlich nicht wie bei jenen ein dreidimensionales Wachstum möglich, das bei der Zusammenlagerung weniger Einzelmolekeln einen Krystallkeim entstehen läßt, der bei weiterem Wachsen ein immer stabileres Aggregat bildet. Die Assoziation führt vielmehr zu kettenförmigen eindimensionalen oder höchstens flächenförmigen zweidimensionalen Gebilden, die bei weiterem Wachstum immer unstabiler und gegen Wärmeschwingungen widerstandsloser, d. h. dissoziierbarer werden. Die Stabilität und Länge derartiger Assoziationsketten nimmt bei fallender Temperatur natürlich zu, dagegen kann die schließlich auch bei ihnen eintretende Krystallbildung im Gegensatz zu den Verbindungen erster Art nur unter dem Einfluß von Kräften niederen Grades, wie sie auch zwischen idiotropen Molekeln bestehen, erfolgen, d. h. nicht den gleichen Kräften, die auch die erste Assoziation bewirkt haben.

Unter die ionotropen Wasserstoffverbindungen, die zur Bildung von Assoziationsketten befähigt sind, gehören die Verbindungen, in denen Wasserstoff mit Fluor, Sauerstoff oder Stickstoff verbunden ist, also nur Ele-

Digitized by Google

mente der ersten Periode mit niedrigstem Atomgewicht und Volumen, während die Wasserstoffverbindungen aller übrigen Elemente keine oder jedenfalls nur sehr schwache homogene Assoziation besitzen und sich in dieser Beziehung wie Idiotrope verhalten.[1])

---

[1]) Der Grad der assoziierenden Kraft, der in den Wasserstoffverbindungen der Elemente der ersten Periode wirksam ist, läßt sich schätzen, wenn man aus den Siedepunkten der Wasserstoffverbindungen von Elementen der gleichen Gruppe des periodischen Systems, die bei den aufeinanderfolgenden höheren Perioden ziemlich regelmäßig um 30—40° auseinanderliegen, den Siedepunkt extrapoliert, den das der ersten Periode angehörende erste Glied bei analogem Verhalten haben müßte, und den so ermittelten Siedepunkt der hypothetischen nichtassoziierten Wasserstoffverbindung vergleicht mit dem tatsächlich beobachteten Siedepunkt. Man findet so für die Wasserstoffverbindung der ersten Periode in der fünften und siebenten Gruppe $-120°$ bis $-130°$ für die sechste etwa $-100°$ gegen die wirklichen Siedepunkte NH_3 $-33{,}5°$, OH_2 $+100°$, FH $+19{,}4°$. Danach besitzt Wasser weitaus das höchste Assoziationsvermögen, doch ist dasselbe auch noch bei Ammoniak und Fluorwasserstoff beträchtlich und geht z. B. bei letzterer Verbindung in flüssigem Zustande bei niederer Temperatur sicher weit über die gewöhnlich angenommene Bildung von Doppelmolekeln $(FH)_2$ hinaus.

Die Unfähigkeit der Wasserstoffverbindungen zur Assoziation ist bei Elementen höherer Periode im Sinne der Vorstellungen Kossels über den Aufbau von Molekeln verständlich, wenn man der Elektronenhülle eines Atoms dreidimensionale Ausdehnung zuerteilt. Bei der Vereinigung eines Wasserstoffatoms mit einem anderen Atom tritt nach Kossel das Elektron des ersten in das System der den Atomkern des anderen umgebenden Elektronen ein. Nur bei den Elementen kleineren Atomvolumens, bei denen diese Elektronenhülle einen relativ kleinen Radius einnimmt, kann dann der Wasserstoffatomkern sich außerhalb dieser Hülle befinden und auf weitere Atome eine anziehende Kraft ausüben. Bei größerem Radius der Elektronenhülle oder wenn, wie vermutlich bei den Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffs, das Verhältnis abstoßender und anziehender Kräfte eine größere Annäherung des Kerns dieses Atoms an den des Wasserstoffs ermöglicht, befindet sich der Wasserstoffkern innerhalb der Hülle und bildet so gewissermaßen einen zweiten Atomkern, der durch die Elektronenhülle hindurch auf ein weiteres Atom keine anziehende Kraft auszuüben ver-

Digitized by Google

Die Konstitution der Assoziationskette einer Wasserstoffverbindung wie Fluorwasserstoff oder Wasser entspricht nun zweifellos bis zu einem gewissen Grade der Konstitution von Krystallen, wenn man bei diesen die Aneinanderkettung der Atome nur in einer Dimension ins Auge faßt, also etwa in einem Natriumchloridkrystall nur die Atome betrachtet, die in dem bekannten Raumgitter von einer zwei benachbarte Atome verbindenden Geraden bei ihrer Verlängerung getroffen werden. Man erhält so Atomketten, die polaren Charakter besitzen müssen, da an beiden Enden verschiedene Atome mit verschiedenem Energiegehalt oder bei Beteiligung mehrwertiger Atome an ihrem Aufbau verschiedene Atomgruppen das Ende der Kette bilden. Die Konstitution des Wassers, die sich aus dieser Überlegung ergibt, wird in folgendem Schema dargestellt, in dem willkürlich eine Kette mit 5 Gliedern H_2O angenommen wird, die mit kürzeren oder längeren gleichartigen Ketten in Gleichgewicht steht.

$$\begin{array}{cccc|c:cc} \dot{H} & \dot{H} & \dot{H} & & & \dot{H} & \dot{H} \\ H.O.H.O.H.O. & & & & H & O.H.O & \end{array}.$$

In einer solchen Kette ist die Kraft, die zwischen einem mehr an den Enden befindlichen Wasserstoffatom und den benachbarten beiden Sauerstoffatomen im Sinne gegenseitiger Anziehung wirksam ist, ungleichmäßig verteilt, da ein Sauerstoffatom, das nur zwei Wasserstoffatome an sich kettet, diese mit einer größeren Kraft und näher an sich heranziehen wird als ein an drei Wasserstoffatome gekettetes Sauerstoffatom. Es müssen sich daher bei einer an den Enden der Assoziationskette erfolgenden Dissoziation nur kürzere ebenso polare Ketten und freie Molekeln H_2O ergeben. Je länger aber die

mag. Die Fähigkeit zu heterogener Assoziation zwischen Wasserstoffverbindungen von Elementen der ersten und der höheren Perioden wird durch das Fehlen homogener Assoziation bei den letzteren natürlich nicht beeinträchtigt, da in diesem Falle die Wasserstoffatome der ersteren die Assoziation vermitteln.

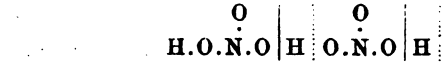
Digitized by Google

Kette ist, und je mehr ein Wasserstoffatom in die Mitte der Kette rückt, um so geringer ist der Unterschied in der Stärke der Kraft, die das nach dem positiven linken und das nach dem negativen rechten Pol gelegene Sauerstoffatom auf das zwischen ihnen gelegene, in der Mitte unseres Schemas stehende Wasserstoffatom ausüben. Die Folge davon wird sein, daß außer solchen durch einen glatten Teilungsstrich gekennzeichneten Dissoziationen, die zu kleineren polaren und elektrisch neutralen Aggregaten führen, auch solche, durch einen punktierten Teilungsstrich gekennzeichnete, Dissoziationen vorkommen, deren Ergebnis nicht mehr polare, sondern zentrisch angeordnete Ketten sind. Die zentrisch orientierten Bruchstücke sind Ionen, das relativ wasserstoffreichere ist Kation, das wasserstoffärmere Anion.

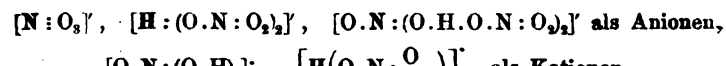
Zwischen den in einer assoziierten Flüssigkeit wie Wasser enthaltenen Bestandteilen besteht jetzt nur in Abhängigkeit von Temperatur und Druck ein komplizierter Gleichgewichtszustand, durch den infolge gleichartiger Dissoziations- und Assoziationsvorgänge sich erstens ein mittlerer Assoziationsgrad neutraler Assoziationsketten, zweitens ein mittlerer Assoziationsgrad geladener Assoziationsketten und drittens ein ganz bestimmtes Mengenverhältnis ausbildet, in dem diese verschiedenen Arten von Assoziationsketten nebeneinander vorhanden sind. Wir haben zu unterscheiden zwischen Dissoziation elektrisch neutraler, polarer Assoziationsketten zu kleineren, aber gleichartigen Atomaggregaten, der Dissoziation einer neutralen polaren Kette zu zwei kleineren, zentrisch orientierten Ionen und schließlich der Dissoziation einer zentrisch orientierten Kette, eines Ions, in ein kleineres Ion und ein kleineres neutrales Bruchstück. Diesen drei verschiedenen Dissoziationsvorgängen stehen die drei entsprechenden Assoziationsvorgänge gegenüber, so daß also der jeweils bestehende Gleichgewichtszustand ein solcher von sechs nebeneinander verlaufenden Vorgängen ist.

Digitized by Google

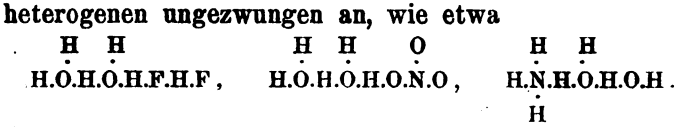
Wie Wasser verhalten sich hinsichtlich des Assoziationsvermögens im wesentlichen alle hydroxylhaltigen Verbindungen, doch wird man dann, wenn das mit dem Hydroxylsauerstoff verbundene Atom mit einem oder mehreren weiteren Sauerstoffatomen verbunden ist, wie in den Sauerstoffsäuren, diesen Sauerstoffatomen eine größere Affinität zum Wasserstoff zukommen lassen als dem schon einmal mit einem Wasserstoffatom verbundenen Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe. Für Verbindungen vom Typus der Salpetersäure sind demnach Assoziationsketten zu erwarten nach folgendem Schema:



Man erkennt, daß bei der elektrolytischen Dissoziation derartiger Ketten eine größere Mannigfaltigkeit der sich bildenden Ionen möglich ist, indem sowohl Stickstoffatome wie auch Wasserstoffatome als Zentralatome auftreten können. Wir hätten also als Spaltungsprodukte der freien Salpetersäure folgende einfachsten Ionen zu erwarten:



Den homogenen Assoziationsketten schließen sich die heterogenen ungezwungen an, wie etwa



Es ist leicht einzusehen, daß bei diesen die Form der Dissoziation als einer elektrolytischen wesentlich begünstigter sein muß, als bei homogenen Assoziationsketten, da sich viel größere Energiespannungen zwischen den polaren Enden ausbilden müssen. Als Ionen treten dann immer nur solche Aggregate auf, in denen das Zentralatom am kräftigsten durch die peripheren Gruppen beeinflußt wird. Es sind daher solche Kationen, wie sie für die wasserfreie Salpetersäure angenommen wurden,

Digitized by Google

in Konkurrenz mit dem Hydroxoniumion nicht existenzfähig.

Eine Unterscheidung zwischen Dissoziationsmittel und dissozierter Substanz ist nur soweit berechtigt, als ein Teil wesentlich im Überschuß ist. So kann Salpetersäure ebenso als Dissoziationsmittel für Wasser dienen, indem es die Assoziationskette des Wassers vollständig auflöst unter Bildung von freien Hydroxoniumionen und solchen, denen noch neutrale NO_3H-Anteile assoziiert sind, wie auch Wasser als Dissoziationsmittel für die Assoziationskette der Salpetersäure dient, indem sie diese vollständig in freie einfache Nitrationen auflöst und solche, denen neutrale Wassermolekeln noch assoziiert sind.

Werden ionotrope Wasserstoffverbindungen wie ROH oder XH (X = Halogen), bei denen RO oder X stärker induzierend wirkt als OH, mit Wasser gemischt, so tritt das Ion $[HO.\mathbf{H}.OH]'$ zurück, da es in Konkurrenz mit solchen Ionen, in denen das Zentralatom H unter dem Einfluß von RO oder X steht, nicht existieren kann. Ionen $[RO.\mathbf{H}.OR]'$ oder $[X\mathbf{H}X]'$ werden sich aber auch nur in konzentrierten Lösungen in erheblicherer Menge finden, soweit nach dem Gesetze der Massenwirkung ein zweites X oder OR noch die Möglichkeit findet, die Bindung mit dem Zentralwasserstoffatom in Konkurrenz mit den weit zahlreicheren Hydroxylgruppen bzw. den mit weiteren Wassermolekeln assoziierten Hydroxylgruppen zu behaupten. In verdünnten Lösungen überwiegen daher die unsymmetrischen Wasserstoffkomplexionen

$$[X.\mathbf{H}.O.H]' \quad \text{oder} \quad [X.\overset{H}{\mathbf{H}}.O.H.O.H]',$$

wenn auch besonders stabile Komplexe wie $[F\mathbf{H}F]'$ selbst bei den größten Verdünnungen erhalten bleiben.

Auf die komplexbildende Eigenschaft des Wasserstoffs ist von A. Werner[1]) bereits hingewiesen worden und ebenso ist von ihm, wenn auch in anderer Weise,

[1]) Neuere Anschauungen 3. Aufl. S. 272, 279.

Digitized by Google

abgeleitet worden, daß Verbindungen HCl, HBr usw. an sich keine Säuren, sondern Anhydrosäuren (ein anderer Ausdruck für Pseudosäuren) sind, womit im Sinn der hier entwickelten Auffassung nur gesagt wird, daß Verbindungen HX nicht unter Bildung von H- und X-Ionen zerfallen können, sondern umgekehrt nur Ionen bilden, indem durch ihre Anlagerung an neutrale Molekel und nachfolgende Dissoziation zentral orientierte geladene Molekeln, d. h. Ionen entstehen.

Schlußfolgerungen.

Nach den vorstehenden Ausführungen dürften folgende Hypothesen eine hinreichende Begründung erhalten haben.

1. *Es gibt keine Assoziation, die auf reine Molekularkräfte zurückzuführen ist, vielmehr erfolgt die Assoziation kleinerer Atomaggregate (Molekeln) zu Assoziationsketten und Krystallen unter der Wirkung der gleichen, zwischen den einzelnen Atomen wirksamen Kräfte, die auch den Zusammenhalt der Molekel verursachen. Die Zahl der Bindungen wird durch die Valenzzahl nicht beschränkt, die im Gegensatz zur Koordinationszahl in keiner direkten Beziehung zur Bindungszahl steht, sondern nur die zur Bildung elektrischer neutraler Atomaggregate nötige Verhältniszahl ausdrückt.*

2. *Die Bindungszahl 1 als Grenze der Bindungsfähigkeit des Wasserstoffs, die für eine größere Zahl von Wasserstoffverbindungen zu bestehen scheint, ist nicht die Norm, aus der allgemeingültige Gesetze (Valenzhypothese) abgeleitet werden dürfen, sondern es ist der Ausdruck einer bei diesem Element in Bindung mit andern Elementen als Fluor, Sauerstoff und Stickstoff eingeschränkten Fähigkeit zur Vermittelung von Assoziationen.*

3. *Elektrolyte haben als einfache oder assoziierte Molekeln polare Konstitution; die durch die verschiedenen innern Energien verschiedenartiger Atome bedingten Spannungen gleichen sich intramolekular aus, sofern nicht durch Dissoziation homogener oder heterogener polarer Assoziations-*

Digitized by Google

aggregate neue, nicht mehr polar, sondern zentrisch orientierte Komplexe entstehen. In diesen Komplexen, den Ionen, steht ein Zentralatom unter dem Einfluß von mehreren peripheren Atomen mit von dem Zentralatom wesentlich verschiedenem Energiegehalt. Die Potentialdifferenz zwischen zentralen und peripheren Atomen führt dann bei einzelnen Atomen zur Aufnahme oder Abgabe von Energie in Form elektrischer Ladung (Elektronen)[1] *in dem Sinne, daß gleichen peripheren Atomen ein gleichartiges Potential gegenüber dem Zentralatom, dem Ion als Ganzem aber ein bestimmtes Potential gegenüber den umgebenden Molekeln erteilt wird. Die beiden Potentialdifferenzen, die intramolekulare wie die intermolekulare müssen einander die Wage halten.*

Als praktische Folge ergibt sich aus dieser Hypothese, daß es nicht möglich ist, eine einheitliche Form

[1]) Wenn an anderer Stelle das Verhältnis von Zentralatom und peripheren Atomen so ausgedrückt ist, daß unter dem Einfluß dieser dem Zentralatom ein Elektron aufgezwungen oder entzogen wird, so kann eine solche Ausdrucksweise natürlich nur in erster Annäherung die Verhältnisse richtig kennzeichnen. Man kann nach der heute geltenden Atomtheorie ein Elektron nur in eingeschränktem Sinne als einem einzelnen Atom zugehörig betrachten, nimmt für homöopolare Verbindungen sogar vollkommen gleiche Zugehörigkeit derselben Elektronen zu zwei Atomen an (Modell der Wasserstoffmolekel nach Bohr und Debye), immerhin zeigt der erfolgreiche Versuch Kossels, die Atome heteropolarer Verbindungen als selbständige, aber elektrisch geladene Systeme zu behandeln, daß auch eine solche Auffassung mindestens im Grenzfall berechtigt ist. Als Aufladung eines Atomes würde man es so schon betrachten können, wenn ein Elektron, das etwa in einer elektrisch neutralen Molekel zwei Atomen in gleicher Weise zugehörig die mittlere Lage zwischen den Atomkernen einnimmt, bei der Ionenbildung eine Verschiebung erfährt, so daß es jetzt nur relativ dem einen Atom mehr zugehört als dem anderen. Eine solche Elektronenverschiebung geschieht natürlich in verschiedenem Maße bei allen dem Ion angehörenden Atomen. Sie kann aber bei peripheren Gliedern, wenn sie sich in gleicher Weise auf eine größere Anzahl von Atomen verteilt, keinen so großen Betrag annehmen und kommt daher in ihrer Wirkung nicht so zur Geltung wie beim Zentralatom. Die Bezeichnung als aufgeladenes Atom ist daher bei diesem, wenn überhaupt, die am meisten berechtigte.

Digitized by Google

der Formulierung für alle Assoziations- und Dissoziationszustände der Verbindungen anzunehmen; daß es jedenfalls falsch und irreführend ist, wenn man in Ionen an die Stelle einer in der nicht dissoziierten Molekel befindlichen Bindung das Zeichen positiver oder negativer Ladung setzt.

Die Wernersche Art der Formulierung unter Hervorhebung des Zentralatoms ist für die Formulierung echter Salze und vor allem aller Ionen die relativ richtigste.

Zum Schluß sollen noch einige Anwendungen der hier entwickelten Auffassung auf besondere Fälle gebracht werden.

Keto- und Enolform in ihrer Beziehung zu den aus ihnen entstehenden Ionen.

Die gegenseitigen Beziehungen von organischen Verbindungen mit labilem Wasserstoff seien an dem Beispiel des Acetylacetons erläutert. In der Enolform liegt eine typisch polare ionotrope Verbindung vor, in deren Molekel der negative Pol durch den Sauerstoff der Carbonylgruppe, der positive durch das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe gebildet wird. Sie vermag sich ohne weiteres einer Assoziationskette wie der des Wassers einzugliedern, bei deren elektrolytischem Zerfall das Kohlenstoffatom der Methylengruppe die Funktion als Zentralatom aufnimmt. Umgekehrt lagert sich bei der die Neutralisation begleitenden Assoziation eines Acetylacetonations mit einem Hydroxoniumion dieses mit einem seiner Wasserstoffatome am leichtesten an ein Sauerstoffatom des ersteren an, während das Kohlenstoffatom der Methylengruppe seine Funktion als Zentralatom verliert.

Die Ketoform hat infolge der geringen Assoziationsfähigkeit des an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffs weit mehr den Charakter einer idiotropen Verbindung, immerhin ist auch für die Wasserstoffatome der Methylengruppe ein geringes Assoziations- und Dissoziationsvermögen vorhanden, das bei stärkerer negativer In-

Digitized by Google

duktion infolge Ersatzes eines Wasserstoffatoms der Methylengruppe durch einen stärkeren negativen Rest so gesteigert wird, daß ein Unterschied von dem entsprechenden Verhalten hydroxylhaltiger Verbindungen nicht mehr erkennbar wird. Als Beispiele starken Dissoziations- und Assoziationsvermögens von an Kohlenstoff gebundenem Wasserstoff kann das Verhalten der Wasserstoffatome der Triacylmethane besonders bei Trinitromethan und Cyanoform betrachtet werden. Bei den schwächer induzierten Methylenverbindungen, wie der Ketoform des Acetylacetons, erfolgt eine Assoziation am Methylenwasserstoff in der Zeiteinheit nur relativ bei wenigen Molekeln, und entsprechend der relativ geringfügigen Bildung von Assoziationsaggregaten kann eine elektrolytische Dissoziation nur langsam erfolgen. Als Produkt der Dissoziation zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff entsteht dann das gleiche Ion wie aus der Enolform bei der Dissoziation zwischen Sauerstoff und Wasserstoff. Die nach den früher geltenden Annahmen der Übereinstimmung von Bindung in nicht dissoziierten und Aufladung im dissoziierten Elektrolyt anscheinend weitergehende Übereinstimmung der Konstitution des zentralorientierten Ions mit der Ketoform besteht in Wirklichkeit nicht, da es für die Ionenbildung unerheblich ist, an welcher Stelle das Atom oder Radikal losgelöst wird, durch dessen Eliminierung die Molekel aus einer polaren energetisch ausgeglichenen zu einer zentrischen kondensatorähnlich aufgeladen wird. Wenn bei der Rückverwandlung der Ionen unter Addition von Wasserstoff zunächst wesentlich die neutrale Enolform entsteht, so beruht das darauf, daß die höhere Assoziationsgeschwindigkeit zwischen Sauerstoff und Wasserstoff die schnellere Vereinigung dieser Elemente herbeiführt.

Da nun aber der zwischen Enol- und Ketoform bestehende Gleichgewichtszustand ebenso von der Geschwindigkeit der Dissoziation wie der Assoziation abhängt und diese nach denselben Gesetzen zwischen neutralen Molekeln

Digitized by Google

wie zwischen Ionen verlaufen, so wird der Gleichgewichtszustand zwischen den neutralen Verbindungsformen gestört, wenn der kompliziertere Gleichgewichtszustand zwischen ihnen und den mit ihnen genetisch zusammenhängenden Ionen eine Änderung durch Vermehrung oder Verminderung der letzten erfährt. Es läßt sich erwarten, daß die Herstellung des Gleichgewichts in einem stark assoziierten Lösungsmittel mit Wasser wesentlich schneller erfolgt als in einem solchen geringen Assoziationsvermögens. Diese theoretisch ableitbare Vermutung findet bekanntlich durch die Erfahrungen ihre Bestätigung.

Über Kohlenstoffsalze.

Die geringe Beweglichkeit des Wasserstoffs in seiner Bindung mit Kohlenstoff dürfte neben der Verkettungsfähigkeit des Kohlenstoffs die wesentlichste Eigentümlichkeit der organischen Verbindungen sein. Die Fälle, in denen ein direkter Ersatz des an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffs durch Metall, also eine Bildung von Kohlenstoffsalzen beobachtet worden ist oder ihr vorübergehendes Auftreten aus einem Reaktionsverlauf hervorgeht, besitzen daher ein besonderes theoretisches Interesse. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß Verbindungen wie Cyclopentadien, Inden und Fluoren sich durch ihre Salzbildung mit Alkalien und durch ihre sonstige Reaktionsfähigkeit als weitgehend analog den sauerstoff- und stickstoffhaltigen Verbindungen mit beweglichem Wasserstoff erweisen. Die Ähnlichkeit, die zwischen ihren Alkaliverbindungen und denen des Pyrrols und Indols unverkennbar ist, gaben zu der Vermutung Anlaß, daß die Salzbildung eine Eigenschaft sei, die dem Ringsystem als solchem zukomme. Die Analogie, die zu den sauerstoff- und stickstoffhaltigen Verbindungen mit beweglichem Methylenwasserstoff insofern besteht, als in allen Fällen diese Gruppen von wasserstoffärmeren ungesättigten Atomgruppen eingeschlossen sind,

Digitized by Google

läßt uns die Frage aufwerfen, warum Methylengruppen in olefinischen Kohlenwasserstoffen mit offenen Ketten nicht ebenfalls Salzbildung zeigen. Dem ist zunächst zu entgegnen, daß in offenen Ketten im Anschluß an die Äthylenbindungen in der Regel Wasserstoffatome und wasserstoffhaltige Gruppen treten, die eine eventuelle negativierende Wirkung herabsetzen müßten. Dann geht aber auch aus dem Verhalten solcher Verbindungen, die eine Methylengruppe zwischen einer Äthylenbindung und einem wasserstoffarmen, relativ zur Methylengruppe also negativen Rest enthalten, hervor, daß wenigstens vorübergehend Salzbildung, d. h. Ablösung von Wasserstoff unter Ionenbildung stattfinden muß. Alle solche Verbindungen, einschließlich solcher Kohlenwasserstoffe, die wie das Allylbenzol und seine Derivate die Methylengruppe zwischen einem aromatischen Rest und dem ungesättigten Kohlenstoffatom einer Äthylenbindung enthalten, reagieren beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge so, daß die Äthylenbinduug aus ihrer Stellung neben der fraglichen Methylengruppe unmittelbar an den anderen wasserstoffarmen Rest verschoben wird. Diese Bindungsverschiebung entspricht nun vollkommen derjenigen, die nach den Untersuchungen Thieles und seiner Schüler sehr oft beim im Fünfring substituierten Inden beobachtet wird, wo sie zweifellos auf intermediäre Salzbildung zurückgeführt werden kann, in ihrem Mechanismus also vollkommen dem Übergang der Ketoform in die Enolform analog ist.

Besondere theoretische Wichtigkeit hat unter den bisher als Kohlenstoffsalzen aufgefaßten, durch direkte Substitution von Wasserstoff erhältlichen Verbindungen das Triphenylmethylkalium, da in dieser Verbindung der Triphenylmethylrest als Anion enthalten ist, derselbe Rest, der in den Triphenylcarboniumsalzen das Kation bildet. Im Sinne der Theorie der Atominduktion ergibt sich besonders deutlich aus diesem Doppelcharakter der Triphenylmethylgruppe, daß man die Funktion peri-

Digitized by Google

pherer Gruppen nicht nur im aktiven Sinne deuten muß, sondern auch im passiven, insofern als ein positiver Charakter derselben nicht nur die Abgabe eines Elektrons erleichtert, sondern auch seine Aufnahme erschwert, während der negative Charakter derselben die umgekehrte Wirkung hat. Die relativ indifferente Funktion der Phenylgruppen, die sowohl die Anionen- als Kationenfunktion des Triphenylmethylrests zuläßt, zeigt nun, daß die Wirkung der in ihnen enthaltenen Wasserstoffatome nicht ausreicht, um die dem Kohlenstoff als solchem innewohnende Fähigkeit, ein Elektron aufzunehmen, vollständig aufzuheben. Daß eine erhebliche Abschwächung der letzten eingetreten ist, geht daraus hervor, daß der Ersatz des Wasserstoffs im Acetylen durch Kalium spontan erfolgt, während beim Triphenylmethan Energiezufuhr durch Erhitzen erforderlich ist.

Es ist sehr bemerkenswert, daß eine ähnliche Beweglichkeit wie bei den genannten Kohlenwasserstoffen sich sonst nur beim Acetylen und seinen Derivaten findet. Die große Anlagerungsfähigkeit, besonders auch die den Reaktionen des Schwefelwasserstoffs vergleichbare Acetylenidbildung von Schwermetallen deuten auf eine starke heterogene Assoziationsfähigkeit hin, während die homogene Assoziation nicht wesentlich stärker zu sein scheint als bei anderen Kohlenwasserstoffen. Das wird sogleich ganz anders beim Ersatz der einen Methingruppe durch den im Vergleich zu ihr stark negativen Stickstoff im Cyanwasserstoff. Dieser ist eine ausgesprochen ionotrope Verbindung, deren Eigenschaften (Assoziationsgrad, elektrolytisches Dissoziationsvermögen, Dielektrizitätskonstante) denen das Wassers am meisten zu vergleichen ist. Der Assoziationskette des Cyanwasserstoffs können wir dementsprechend eine Konstitution zuschreiben, die der für Wasser angenommenen durchaus entspricht:

$$\begin{matrix} & H & & H & & H & \\ \ldots & \dot{C}. & N. & \dot{C}. & N. & \dot{C}N & \ldots \end{matrix}$$

Digitized by Google

Über die Bildung und den Zerfall von Ionen und über die Ionenstabilität als Funktion der Assoziationsfähigkeit peripherer Gruppen.

Während für eine Reihe von Radikalen und Atomkombinationen die positivierende oder negativierende Natur festzustehen scheint, da ihre Anwesenheit in einer Molekel dieser immer die gleiche entweder basische oder saure Funktion erteilt und eine solche bereits bestehende verstärkt, kann man über die Natur anderer Gruppen im Zweifel sein, da ihre Anwesenheit oder Einführung in Verbindungen nicht immer gleichgerichtete Wirkungen hervorruft. Zu der ersten Gruppe von Radikalen gehören die NH_2-, NO_2-, CN- und SO_2-Gruppe, zu der zweiten die C_6H_5-, CO-, SO- und besonders die OH-Gruppe. So gilt die Phenylgruppe meist als negativierend wirkendes Radikal, um so überraschender ist es dann aber, daß dieses negativierende Radikal in Verbindung mit dem ebenfalls negativen Jod das Kation einer starken Base ergibt. Die Hydroxylgruppe scheint zuweilen an sich einer Verbindung, wie z. B. einem Phenol, saure Funktion zu erteilen, und verstärkt die schon bestehende saure Funktion etwa einer Carbonsäure durch Substitution von Wasserstoff in einzelnen Fällen wesentlich, während in anderen Fällen die Hydroxylgruppe elektrochemisch vollkommen indifferent zu sein scheint, ihre Einführung an Stelle von Wasserstoff die Stärke einer Carbonsäure wie der Ameisensäure sogar stark herabdrücken kann. Sauerstoff in der Oxoform, wie er in Ketonen, Phosphinoxyden, Arsinoxyden, Sulfoxyden und Jodosoverbindungen vorliegt, scheint in diesen Verbindungen nicht nur nicht entsprechend der Annahme einer negativierenden Natur des Sauerstoffs wirksam zu sein, sondern im Gegenteil die basische Funktion solcher Verbindungen zu bedingen, so daß man wohl im Hinblick auf manche Oxido- wie Oxoverbindungen von der basischen Natur des Sauerstoffs spricht, die dieser unter Valenzerhöhung als vierwertiger Sauerstoff erhält. Alle diese

Digitized by Google

Widersprüche mit der Theorie der Atominduktion sind aber nur scheinbar und können im Sinne derselben ihre Deutung finden.

Eine solche ergibt sich als Folgerung des fundamental verschiedenen Verhaltens solcher Ionen, die in ihrer Peripherie infolge von Assoziations- und Dissoziationsvorgängen beweglichen Wasserstoff enthalten und solcher, denen die Beweglichkeit peripheren Wasserstoffs fehlt. In der folgenden Betrachtung sollen daher zunächst die Ionen mit peripherem Hydroxyl behandelt werden, die infolge ihrer Beziehungen zu dem ebenfalls die Hydroxylgruppe enthaltenden Wasser am deutlichsten den Einfluß obiger Vorgänge auf Aciditäts- und Basizitätsgrad von Ionen zeigen, in zweiter Linie diejenigen mit peripherer Kohlenwasserstoffgruppe.[1])

Wenn eine Oxoverbindung basische Funktion erkennen läßt, so geschieht das bekanntlich nach der Auffassung der Valenzhypothese nur unter Valenzerhöhung des Sauerstoffs zur Vierwertigkeit, anders ausgedrückt, indem sie mit einer Wasserstoffverbindung eine heterogene Assoziation eingeht, bei deren elektrolytischer Dissoziation nicht mehr wasserstofffreier negativierender Sauerstoff, sondern nur noch die positiv induzierende Hydroxylgruppe zusammen mit den in gleichem Sinne wirkenden Kohlenwasserstoffresten auf das Zentralatom des so entstehenden Ions

[1]) Es mag bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen werden, daß die Bezeichnung von Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Halogenwasserstoff und ebenso die der Aminogruppe und Sulfhydrylgruppe als basisch oder sauer im absoluten Sinne rein konventionell ist und keinen eigentlichen Wesensunterschied gegenüber dem als neutral bezeichneten Wasser und der Hydroxylgruppe ausdrückt, da bei einer freieren Begriffsbestimmung auch letztere den ersteren gegenüber als sauer bzw. basisch aufgefaßt werden können. Direkt falsch aber ist die Auffassung, der man gelegentlich begegnet, man könne einen Kohlenwasserstoffrest als neutral bezeichnen oder auch nur mit den genannten Gruppen vergleichen, da der Begriff des Neutralen bei mangelndem Dissoziations- und Assoziationsvermögen sinnlos wird.

Digitized by Google

einwirkt. Die Induktion durch die Hydroxylgruppe ist zwar relativ schwach und in Konkurrenz mit dem Hydroxoniumion sind diese Ionen sehr wenig stabil. In prinzipieller Hinsicht bezüglich der Art ihres Aufbaus sind diese Oxyde aber als schwache Basen vollkommen analog einer so starken Base, wie es das Guanidin ist. Hier wie dort sind es die Wasserstoffatome, die sekundär d. h. über ein zwischengeschaltetes anderes Atom hinweg, auf das Zentralatom einwirken. Natürlich ist auch bei Oxyden Induktion höheren Grades möglich. So kann bekanntlich Aurin gegenüber starken Säuren basische Funktion erhalten dadurch, daß in seiner Verbindung mit diesen drei Hydroxylgruppen über zwischengeschaltete Phenylenreste hinweg auf das zentrale Kohlenstoffatom in derselben Weise positivierend einwirken wie die drei Aminogruppen im Fuchsin. Hinsichtlich der Wirkungsweise der neben einer Hydroxylgruppe in einem Ion enthaltenen peripheren Gruppen ist zu bemerken, daß je stärker negativ das Zentralatom ist, um so schwächer positivierend die peripheren Gruppen zu sein brauchen, um noch ionenbildend wirken zu können. So finden wir denn auch gerade bei stark negativem Zentralatom unter den Säureverbindungen der oben genannten Oxyde solche, die außer der Hydroxylgruppe nur noch aromatische Kohlenwasserstoffreste als positiv induzierende Reste enthalten. Solche Reste wie den Phenylrest muß man eben als wasserstoffhaltige auch unter die positivierenden Gruppen rechnen, wenn sie auch hinsichtlich ihrer positivierenden Wirkung schwächer sind als direkt gebundene, unvermittelt auf das Zentralatom wirkende Wasserstoffatome oder relativ wasserstoffreichere Alkylreste und daher in Konkurrenz mit diesen ihre positivierende Kraft nicht in Erscheinung treten lassen.

Bekanntlich ist mit der Ionenbildung in der Regel eine mehr oder minder große Solvatation verbunden, die wir als heterogene Assoziation der Molekeln des Lösungsmittels an bestimmte assoziationsfähige Atome der Ionen-

Digitized by Google

peripherie auffassen können. Beispielsweise vermitteln die Sauerstoffatome der Sauerstoffsäuren zweifellos bei diesen in wäßriger Lösung die Assoziation von Wassermolekeln. Infolge einer solchen Solvatation bzw. Hydratation wird nun die Spannung zwischen der den peripheren Atomen der Ionen innewohnenden Energie und der Durchschnittsenergie des Lösungsmittels herabgesetzt, und zwar geschieht das in demselben Maße wie auch die Energiespannung zwischen Zentralatom und den durch die Assoziation gebildeten neuen peripheren Atomen, verglichen mit der im nicht solvatisierten Ion, durchschnittlich herabgesetzt wird. Diese zwei Energiespannungen müssen sich einander die Wage halten. So wird man in dem hydratisierten Ion einer Sauerstoffsäure mit relativ positivem Zentralatom eine geringere Spannung zwischen dem Zentralatom und der die Peripherie bildenden Hydroxylgruppe erwarten können, als zwischen dem Zentralatom und dem ursprünglichen Oxosauerstoff. Mit anderen Worten: das hydratisierte Ion ist schwächer als das nicht hydratisierte.

Besondere Verhältnisse müssen nun dann eintreten, wenn infolge intramolekularer Bindung (Nebenvalenzbindung) gerade für die Atome die Möglichkeit der assoziativen Bindung von Wassermolekeln wegfällt, die sonst die Hydratation vermittelt hätten. So können etwa in Oxycarbonsäuren die Hydroxylgruppen intramolekular die Funktion übernehmen, die sonst äußeren Wassermolekeln zufallen würde und so die Hydratation verhindern. In diesem Falle wird die Stärke einer solchen Säure, verglichen mit der einer analogen hydroxylfreien, groß sein, sie kann aber auch umgekehrt durch die Gegenwart einer Hydroxylgruppe eine Herabsetzung erfahren, wenn aus irgend welchem sterischen Grunde die normale Hydratation doch zustande kommt, denn dann bildet die Hydroxylgruppe ein neues Zentrum der Hydratation.

Für beide Möglichkeiten liegen Beispiele vor. Besonders lehrreich ist hierfür ein Vergleich des Aciditäts-

Digitized by Google

grades der Phenolcarbonsäuren, deren seit den klassischen Untersuchungen Ostwalds[1]) über die Affinitätsgröße organischer Säuren bekannte auffallende Verschiedenheit bisher noch keine befriedigende Deutung gefunden zu haben scheint. Während die Hydroxylgruppe der m-Oxybenzoesäure (K = 0,00867) den Aciditätsgrad der Benzoesäure (K = 0,00600) nur unwesentlich verstärkt, und die p-Oxybenzoesäure (K = 0,00286) sogar nur halb so stark ist wie letztere, zeigt sich der Aciditätsgrad der o-Oxybenzoesäure (K = 1,02) sehr erheblich, bis auf den zwölffachen Wert der Benzoesäure, gesteigert. Eine ganz enorme Steigerung bis annähernd auf den Aciditätsgrad der anorganischen Säuren findet sich bei der 2,6-Dioxybenzoesäure (K = 5,0), wo zwei Hydroxylgruppen in ortho-Stellung vorhanden sind, während sonst eine Anhäufung von Hydroxylgruppen keinen wesentlichen Einfluß hat, beispielsweise die 3,4,5-Trioxybenzoesäure (K = 0,0040) nur den Durchschnittswert der Acidität von 3- und 4-Oxybenzoesäure besitzt.

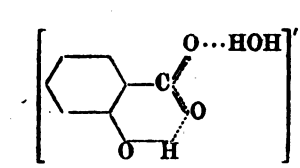
Die folgenden Formelbilder für die Ionen, die die in wäßriger Lösung mögliche Hydratbildung berücksichtigen, veranschaulichen die im Vergleich mit der Benzoesäure und 4-Oxybenzoesäure gegen assoziative Bindungen abgeschlossene Struktur der 2-Oxybenzoesäure und noch mehr der 2,6-Dioxybenzoesäure.[2])

---

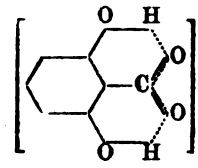
[1]) Journ. prakt. Chem. [2] **32**, 344 (1885); Zeitschr. f. physikal. Chem. **3**, 247 (1889).

[2]) Eine gegenseitige unmittelbare Einwirkung der Atome auf größere Entfernungen als die der Bindungen (Valenzlinien H. Kauffmanns) ist hier ebensowenig wie in anderen früher betrachteten Fällen in Betracht gezogen worden. Eine solche kann wohl auch nur eine geringfügige Rolle spielen, da die Kraft, mit der ein Atom auf ein zweites wirkt, wohl mindestens mit dem Quadrate der Entfernung abnimmt. Die bildliche Darstellung einer gegenseitigen Einwirkung auch entfernterer Atome durch Energieaustausch und Übertragung zwischen nur unmittelbar miteinander verbundenen Atomen ist allerdings kaum durchführbar. Die durch glatten und punktierten Strich zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff der

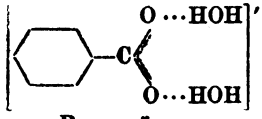
Digitized by Google



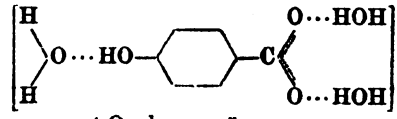
2-Oxybenzoesäure



2,6-Dioxybenzoesäure



Benzoesäure



4-Oxybenzoesäure

Carboxylgruppe bezeichnete Bindungsart, die als „Valenzzersplitterung" gedeutet werden könnte, soll nur ausdrücken, daß die Art der Bindung nicht mit der in einer elektrisch neutralen Molekel gleich gesetzt werden kann, wenn man im übrigen an der üblichen Formulierung festhält, und mag daher als ein Kompromiß bewertet werden, dadurch bedingt, daß es eine von dem die Identität von Bindungszahl und Valenz annehmenden Axiom der Valenzhypothese unabhängige Formulierung organischer Verbindungen noch nicht gibt. Hinsichtlich der durch punktierte Striche bezeichneten assoziativen oder Nebenvalenzbindungen sei bemerkt, daß in organischen Verbindungen ebenso wie in anorganischen Komplexen ein Wesensunterschied in der Funktion von Haupt- und Nebenvalenzbindungen nur insofern erkennbar ist, als in elektrisch neutralen assoziierten Molekeln die Nebenvalenzbindung die Stelle schwächsten Zusammenhalts bedeutet, die sich aber bei Aufnahme einer elektrischen Ladung und Übergang in Ionen stets verschiebt. Die assoziative Bindung steht hier wie auch in anderer Beziehung zu der normalen in einem ähnlichen Verhältnis wie die einfache zur doppelten. So entspricht z. B. eine Assoziationskette einem Systeme konjugierter Doppelbindungen. Gerade wie bei Energieänderung durch Anlagerung an das Endglied eines Systemes konjugierter Doppelbindungen eine Verschiebung des ganzen Systems eintritt, so auch bei einer Energieänderung durch Aufnahme einer elektrischen Ladung durch ein Glied eines solchen Systemes, und genau die gleiche Verschiebung erleidet auch das System assoziativer und normaler Bindungen (Neben- und Hauptvalenzbindungen), die sich entweder direkt oder unter Zwischenschaltung eines Systemes konjugierter Doppelbindungen an das sich bildende Zentralatom anschließen. Wie man schon nach der Vorstellung Thieles über die Partialvalenzverteilung keine eigentlichen funktionellen Unterschiede zwischen den eigentlichen und den durch Partialvalenzausgleich gebildeten in-

Digitized by Google

Die schon bei der 4-Oxybenzoesäure auffallende nicht unerhebliche Herabsetzung des Aciditätsgrades, die durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Hydroxyl bewirkt wird, zeigt in sehr verstärktem Maße die Kohlensäure. Die geringe Acidität dieser Säure wäre unverständlich, wollte man der Hydroxylgruppe, wie für α- und β-Oxysäuren meist angenommen wird, eine die Acidität direkt verstärkende Wirkung zuschreiben.

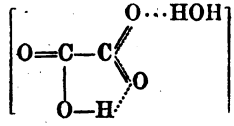
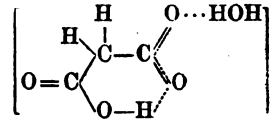
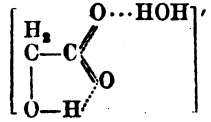
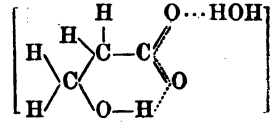
Ein besondersartiger Fall des Ionenstabilität bewirkenden inneren Affinitätsausgleichs zweier oder mehrerer prosthetischer Gruppen liegt dann vor, wenn diese in gleicher Weise zur Ausbildung der Ionenfunktion geeignet sind wie etwa die Carboxylgruppen der Di- und Polycarbonsäuren. Dieselben sind bei Anwesenheit starker Kationen zwar zur Bildung mehrkerniger Ionen befähigt, die denjenigen mehrkerniger anorganischer Komplexe

---

aktiven Doppelbindungen anzunehmen braucht, die ja in dem geschlossenen Benzolring vollkommen ineinander übergehen, so kann man auch innerhalb einer Assoziationskette das Fortfallen eines Unterschiedes zwischen gewöhnlicher und assoziativer Bindung (Haupt- und Nebenvalenzbindung) für möglich halten. Wir kommen dann zu der Auffassung, daß funktionelle Unterschiede überhaupt nicht durch die in den Formelbildern angedeuteten Bindungsarten angedeutet werden, die funktionellen Beziehungen zwischen zwei miteinander verbundenen gleichartigen Atomen vielmehr nur durch die Zahl und Art der mit jedem einzelnen Atom verbundenen weiteren Atome bestimmt werden, die den Sättigungsgrad oder, besser gesagt, dessen Energieinhalt ausmachen. Nicht die Lage der verschiedenartigen Bindungsarten unserer Formelbilder spielt demnach für die Stellen chemischer Angreifbarkeit in einer Molekel eine Rolle, sondern nur die Lage des jeweils stärksten Energieabfalls von Atom zu Atom, die mit derjenigen mehrfacher Bindungen übereinstimmen kann, es aber nicht zu tun braucht. Zur Beurteilung der funktionellen Bedeutung dieser meist als etwas Reelles behandelten Verschiedenheit der Bindungsarten sei darauf hingewiesen, daß sich wohl noch nie Isomere haben finden lassen, deren einziger Unterschied in einer verschiedenen Verteilung von einfachen und doppelten Bindungen, normalen und Nebenvalenzbindungen besteht. Wahrscheinlich ist die Möglichkeit dazu auch nur auf dem Papiere vorhanden.

Digitized by Google

durchaus entsprechen, bei Abwesenheit derselben vermag sich aber nur ein Kern zu erhalten. Die Hydroxylgruppe einer freien Carboxylgruppe erhält dann die gleiche Funktion wie in den Oxysäuren, während gleichzeitig die positivierende Wirkung der Wasserstoffatome der letzteren in Fortfall kommt. Die Ionen der einbasischen Oxalsäure (K = etwa 10) und Malonsäure (K = 0,158) entsprechen daher in ihrer Konstitution der Glykolsäure (K = 0,015) und β-Oxypropionsäure (K = 0,0031) und sind in gleicher Weise formulierbar.

Besonders deutlich zeigt sich der Einfluß der inneren Bindung bei isomeren Säuren wie der Fumar- und Maleinsäure. Der sterisch unmöglichen inneren Bindung der Fumarssäure entspricht die niedere Konstante der primären Dissoziation (K_1 = 0,099), während die leicht erfolgende innere Bindung der Maleinsäure den sehr hohen Wert (K_1 = 1,170) herbeiführt.

Eine gute Stütze für die Auffassung, nach der die Affinitätskonstante einer Säure oder Base nicht nur abhängig ist von der induzierenden Wirkung, die einzelne Gruppen auf die die Säuren- oder Basenfunktion bedingenden Gruppen ausüben, sondern ebensosehr von der durch Anwesenheit oder Fehlen von Assoziationsstellen bedingten Ionenstabilität, bildet die starke Acidität der Oxaminsäure (K = 0,80). Bei dieser Säure bewirkt die stark positiv induzierende Aminogruppe natürlich, wenn sie an die Stelle des Hydroxyls der Oxalsäure tritt und deren Funktion übernimmt, eine erhebliche Abschwächung, sie ist aber doch wesentlich stärker als Brenztrauben-

Digitized by Google

säure (K = 0,56) und Glyoxalsäure (K = 0,47), trotzdem hier an ihrer Stelle nur die weit schwächer induzierende, dafür aber keine Assoziation vermittelnde Methylgruppe oder ein in Bindung mit Kohlenstoff ebenfalls assoziativ unwirksames einfaches Wasserstoffatom steht.

Während so die Ionenstabilität von Anionen nur durch einen Vorgang beeinflußt wird, der im Sinne der Wernerschen Ausdrucksweise als innere Nebenvalenzbindung oder mit Hinblick auf die sonst erfolgende äußere Assoziation als innere Assoziation bezeichnet werden kann, wird diejenige von Kationen nicht in entsprechender Weise durch eine günstige Lage von Assoziationsstellen gegen die spaltende Wirkung eines elektrolytischen Dissoziationsmittels von der Art des Wassers geschützt, das diese Bezeichnung auch insofern mit Recht trägt, als es ebenso Ionen unter Bildung von ungeladenen Molekeln spaltet wie umgekehrt. Innere und äußere Assoziation stehen hier nämlich hinsichtlich ihrer Wirkung auf die Affinitätskonstante gerade in ungekehrtem Verhältnis, da jetzt entsprechend der Vermehrung peripheren Wasserstoffs nur äußere Assoziation eine Erhöhung des Basizitätsgrades bewirken kann. Dieser kommt infolge von Hydratation dann aber nie über die Basizität des (hydratisierten) Hydroxoniumions hinaus, da andernfalls sogleich Dissoziation des hydratisierten Ions unter Bildung von Hydroxoniumion und elektrisch neutraler wasserstoffärmerer Molekel stattfindet, sobald die Binnenspannung im hydratisierten Ion diejenige im Hydroxoniumion übersteigt.

Bei Kationen ist unabhängig von der Stärke der Induktion peripherer Gruppen nur insofern ein Einfluß der besonderen Eigenschaften derselben bemerkbar, als wir als allgemeingültige Regel die aufstellen können, daß das Fehlen von Assoziationsstellen in der Peripherie hohe Ionenstabilität zur Folge hat. Das ist dann der Fall, wenn Wasserstoff von Kohlenwasserstoffresten die Peripherie bildet, wie man es bei Ionen nach Art des

Digitized by Google

Tetraalkylammonium-, Trialkylsulfonium- und Diphenyljodoniumions findet, wo diese Reste mit dem Zentralatom direkt verbunden sind, ferner aber auch bei Ionen komplizierterer Zusammensetzung, in denen Induktion höherer Ordnung stattfindet, wie etwa in den Ionen der basischen Triphenylmethanfarbstoffe, zu denen im Sinne unserer Auffassung die Alkoxylderivate des Triphenylcarboniums gerade so gehören wie Dialkylamidoderivate. Die große Ionenstabilität aller dieser Verbindungen im Vergleich mit derjenigen von Ionen einfacher Zentralatomwasserstoffsalze vom Typus der Ammonium- und Phosphoniumsalze kann man zweifellos nicht nur der positiv induzierenden Wirkung von Alkylgruppen zuschreiben, denn sie tritt ja nicht nur auf, wenn diese, sondern auch, wenn die schwächer als Wasserstoff induzierende Phenylgruppe die Peripherie bildet. Der Umstand, daß in den Jodoniumverbindungen aromatische Reste und nicht Alkylgruppen nach Analogie der Ammonium- und Sulfoniumverbindungen ionenbildende Kraft ausüben, hat bei der Entdeckung derselben lebhafte Überraschung verursacht. Wenn wir aber jetzt im Lichte der Theorie der Salzbildung als Folge von Atominduktion in Betracht ziehen, daß für die Ionenbildung ein angemessener elektrochemischer Gegensatz zwischen Peripherie und Zentralatom vorhanden sein muß, so ist die Wirkung der Phenylreste auf das stark negative Jodatom nicht mehr so erstaunlich.

Ein Jodoniumion mit aliphatischen Resten ist vermutlich deshalb nicht existenzfähig, weil die Energiespannung zwischen Zentralatom und peripherem Atom einen bestimmten Betrag nicht überschreiten kann, ohne die Atomkombination unstabil zu machen. Beim Diphenyljodoniumion ist aber zweifellos eine kräftige Energiespannung zwischen Zentralatom und peripheren Atomen vorhanden. Wenn diesem Ion nun im Gegensatz zum Phenyloxyjodoniumion, dem Ion der Säureverbindungen des Jodosobenzols, auch in Konkurrenz mit Hydroxonium

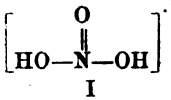
Digitized by Google

große Stabilität zukommt, so findet sich hierfür eine Erklärung in dem Umstande, daß das Zentralatom mit Resten verbunden ist, denen ein das Verhalten von Oxyverbindungen bestimmendes Dissoziations- und Assoziationsvermögen fehlt.

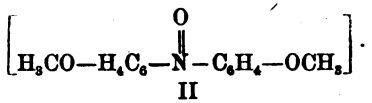
Die Existenz und die Eigenschaften der im Vergleich mit Stickstoffbasen relativ schwachen Basen mit mehreren peripheren Alkoxylgruppen ist in theoretischer Hinsicht besonders lehrreich, weil daraus hervorgeht, daß weder die Natur des Zentralatoms eines Komplexes noch die der sich an dieses zunächst anschließenden Atome dafür ausschlaggebend sind, ob derselbe basische oder saure Funktion erhalten kann, sondern ausschließlich das Verhältnis peripherer Atome oder Gruppen zum Zentralatom und ihre Widerstandsfähigkeit gegen assoziative und dissoziative Einflüsse. Es wurde früher wesentlich aus theoretischen Erwägungen abgeleitet, daß für einen in elektrisch neutraler Assoziationskette vorliegenden Elektrolyten nur die Art des Zerfalls die Entscheidung gibt, ob ein bestimmtes Atom zum Zentralatom eines Anions oder Kations wird, so daß also auch eine ausgesprochene Säure Kationen bilden kann, wenn diese nicht mit anderen Kationen stärkerer Bildungstendenz in Konkurrenz zu treten brauchen, wie es in wäßriger Lösung der Fall sein würde. Beim Ersatz peripheren Wasserstoffs durch Alkylreste werden derartige Kationen gewissermaßen fixiert und als solche erkennbar, wenn sie mit Anionen noch stärkerer Bildungstendenz wie denen der Schwefelsäure oder besser noch der Überchlorsäure Salze bilden. Solche Salze dürften bei den aus den einfachsten Säuren hervorgehenden Verbindungen wegen fehlenden Krystallisationsvermögens schwer feststellbar sein, doch können Verbindungen, die organische Reste wie die Phenylengruppe zwischen Zentralatom und peripheren Gruppen eingeschaltet enthalten, als Analoga betrachtet werden. So läßt sich das eben erwähnte Trianisylcarboniumion nicht

Digitized by Google

nur als Analogon des ähnlich gefärbten Trioxytriphenylcarboniumions, des Kations des Aurins, sondern auch als das Kations der Kohlensäure $[C(OH)_3]'$ auffassen, und theoretisch vielleicht noch wichtiger ist das kürzlich in Form eines blauen Perchlorats bekannt gewordene, dem Kation der Salpetersäure I entsprechende Di-p-anisyloxoazoniumion[1]) II. Das Gleiche gilt natürlich auch von den komplizierteren, z. B. methoxylreicheren Derivaten dieser Verbindungen.

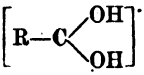
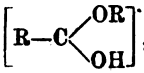


I



II

Durch diese Zusammenhänge wird nun auch ein Licht auf die Vorgänge bei Esterbildung und Verseifung[2]) von Carbonsäuren unter dem Einfluß von Mineralsäuren geworfen, die man der katalytischen Wirkung von H-Ionen zuschreibt. Es handelt sich hier um die ganz gleichartige Bildung von Ionen

 und  ,

deren gegenseitige Umwandlung weiter unten besprochen wird.

Als Übergangsglieder dieser Basen mit sauerstoff-

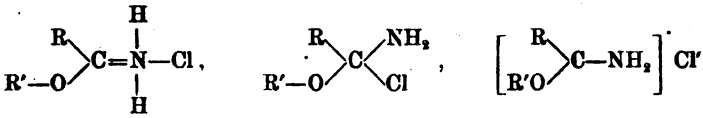
[1]) K. H Meyer u. H. Gottlieb Billroth, Ber. d. d. chem. Ges. 52, 1476 (1919).

[2]) *Zusatz bei der Korrekturlesung*: Das Gleiche gilt natürlich auch für die Umesterung. Der von Ad. Grün kürzlich [Ber. d. d. chem. Ges. 54, 292 (1921)] vertretenen Ansicht, die Annahme einer koordinationsisomeren Esterform $R.C:\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\}R'$ in Analogie zu der von Hantzsch aufgestellten Koordinationsformel der Carbonsäuren erkläre am einfachsten diese Erscheinung unter dem Bild des doppelten Austauschs von Ionen, kann ich nicht zustimmen. Für die Annahme des einfachen Alkylrestes als Ion fehlen die experimentellen Unterlagen, auch gibt der Grünsche Erklärungsversuch im Gegensatz zu dem hier vertretenen, nach dem die zugesetzte Mineralsäure die Anionen bildet, keine Erklärung für deren katalytische Eigenschaft.

Digitized by Google

haltigen peripheren Resten zu den reinen Stickstoffbasen vom Typus der Amidine, deren Ionen infolge der stark induzierenden Kraft mehrerer Aminogruppen an und für sich schon eine große Stabilität besitzen, verdienen die Säureamide und ihre Alkylderivate in diesem Zusammenhang besondere Beachtung. Diese Verbindungen haben bekanntlich schwach basische Eigenschaften, d. h. sie vermögen mit starken Säuren Kationen zu bilden, deren Aufbau mit peripherer Amino- und Hydroxylgruppe dem Kation zwar eine starke Überlegenheit gegenüber reinen Hydroxylkationen, aber doch immer noch geringe Stabilität verleiht. Durch Einführung von Alkylresten in die Aminogruppen dürfte die Basizität in dem Maße verstärkt werden,[1]) wie die Induktionskraft der Alkylgruppe die des Wasserstoffs übertrifft, immerhin genügt sie nicht, um in wäßriger Lösung alkalische Reaktion zu verursachen. Einen so starken Einfluß hat erst der Ersatz des Hydroxylwasserstoffs durch einen Alkylrest, wodurch diese weit labilere Gruppe stabilisiert wird. Besonders die dem Guanidin entsprechenden Isoharnstoffäther zeigen einen starkbasischen Charakter.

Die von Stieglitz[2]) eingeführte Formel der Hydrochloride von Iminoäthern II, durch die dieser Autor eine bessere Deutung des Verhaltens dieser Verbindungen zu geben glaubt, als durch die vorher übliche I, durch die die Verbindung als Ammoniumsalz dargestellt wird, ist ebensowenig haltbar wie diese.



I II III

Das Formelbild II würde dasjenige einer Verbindung sein, in der Aminogruppe und Chlor durch gleichartige

[1]) Vgl. O. Wallach, diese Annalen 214, 240 (1882); 237, 239 (1881).

[2]) Amer. Chem. Journ. 21, 101 (1899).

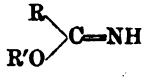
Digitized by Google

Kräfte mit dem Kohlenstoffatom verbunden wären, was erfahrungsgemäß nicht möglich ist. Daß es sich bei einer solchen Verbindung um ein Salz handelt, das nicht in den molekulardispersen Zustand versetzt werden kann, wäre aus einem solchen Formelbild jedenfalls nicht ersichtlich. Hierzu ist nur die Kernformel III geeignet.

Wenn wir von der Ionenstabilität, d. h. der Widerstandsfähigkeit gegen die Dissoziation eines Ions zur Neutralmolekel sprechen, so ist diese Stabilität ebenso wie die sie bedingende Haftfestigkeit des Alkylrestes nur als relative Größe zu verstehen. Ionenstabilität und Haftfestigkeit, sowohl peripheren Wasserstoffs wie Alkyls, stehen in gleicher Weise zueinander im Verhältnis gegenseitiger Abhängigkeit, wir können also auch nicht die Haftfestigkeiten miteinander vergleichen, ohne anzugeben, unter welchen Bedingungen sich die eine oder andere als stärker erweist. In wäßriger Lösung hat dieselbe Ursache, die die größere Stabilität der peripheres Alkyl tragenden Ionen bedingt, nämlich die geringe Assoziationsfähigkeit der Alkylgruppen, auch die im Vergleich mit der Haftfestigkeit der Wasserstoffatome große Haftfestigkeit der an Sauerstoff oder Stickstoff gebundenen peripheren Alkylgruppen zur Folge. Es ist nun die Frage, ob eine von hydrolytischen Vorgängen freie, zu Neutralmolekeln führende Dissoziation zu den gleichen Zerfallsprodukten führt wie der in wäßriger Lösung erfolgende Zerfall. Eine Antwort auf diese Frage, die gleichzeitig auf die Bedeutung der verschiedenen Haftfestigkeiten von Wasserstoff und Alkylrest und auf die Vorgänge, die die hydrolytische Überführung eines Ions in eine Neutralmolekel verursachen, ein Licht wirft, ergibt sich nun aus dem Verhalten der sogenannten Hydrochloride der Iminoäther, deren Zerfall je nach den Bedingungen in verschiedener Richtung erfolgen kann. In wäßriger Lösung erfolgt die Bildung des freien Isoharnstoffäthers erst beim Alkalischmachen

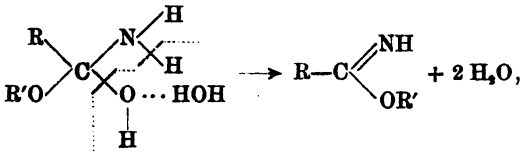
Digitized by Google

unter Abspaltung von Chlorwasserstoff, bei trockenem Erhitzen die des Säureamids unter Abspaltung von Halogenalkyl. Die theoretische Deutung dieser Vorgänge dürfte die folgende sein; in wäßriger Lösung geht der Dissoziation, die zur Bildung der elektrisch neutralen Molekel



führt, eine Assoziation der Ionen

voraus, unter Bildung der neutralen Assoziationsmolekel



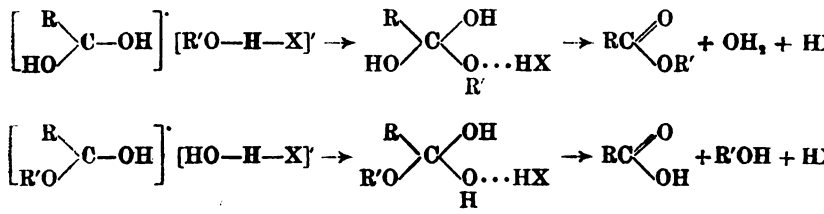
die darauf in der angedeuteten Weise weiter zerfällt, während bei der trocknen Hitzezersetzung, d. h. zwangsweiser Überführung in den molekulardispersen Zustand, die salzartige Verbindung an der Stelle aufbricht, wo einerseits die schwächsten Anziehungskräfte zwischen einzelnen Atomen wirksam sind, andererseits die größten Affinitätsbeträge zum Ausgleich kommen.

Eine Stütze für diese Deutung des verschiedenartigen Zerfalls der Salze von Iminoäthern gibt das in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene Verhalten des Dicyanamids bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung, bei der man nach Analogie zur Darstellung der Hydrochloride von Isoharnstoffäthern erwarten sollte, das Dihydrochlorid des Isobiuretdiäthyläthers zu erhalten. Statt dessen erhält man ein einsäuriges Monohydrochlorid eines Monoäthers, der aus dem jedenfalls zunächst entsprechend obiger Annahme entstandenen Reaktionsprodukt nur durch Abspaltung von Äthylchlorid entstanden sein kann. Dieses

Digitized by Google

erste Reaktionsprodukt wäre zweisäuriges Salz mit zweikernigem Kation. Da ein solches stets das Bestreben hat, in ein einkerniges überzugehen, so wird gleichzeitig mit dem Verlust einer Ladungseinheit durch den einen Kern auch die durch die Anwesenheit derselben bedingte Haftfestigkeit sowohl der zu diesem Kern zugehörigen Wasserstoffatome als auch der Alkylgruppe geschwächt. Da nun aber der im Überschuß vorhandene Chlorwasserstoff einer Dissoziation des Wasserstoffs der Amidogruppe entgegenwirkt, kann die Bildung eines stabilen einkernigen Ions nur durch einen Zerfall erfolgen, wie er bei dem einsäurigen Hydrochlorid des Isoharnstoffäthers erst bei höherer Temperatur eintritt, nämlich durch Abspaltung von Alkylchlorid.

Wir können diese Vorstellungen auf die Vorgänge bei Esterbildung und Verseifung und auf die Bildung von Halogenalkyl und Carbonsäure bei der Einwirkung von Halogenwasserstoff auf Ester in der Wärme übertragen. Die hier eintretenden Verhältnisse unterscheiden sich von denen bei den Umsetzungen der Iminoäther nur insofern, als es bei der nur schwach indüzierenden Kraft von Hydroxyl und Alkoxyl nicht nötig ist Dihydroxylwasserstoffionen (OH-Ionen) in die Lösung zu bringen, sondern auch die Aquohalogenionen HO– –X oder Alkoholatohalogenionen RO– –X sich vorübergehend mit dem Kation der Carbonsäure oder des Esters zu elektrisch neutralen Assoziationsmolekeln vereinigen, die dann entweder zu freien Estern, Wasser und Halogenwasserstoff oder zu Carbonsäure, Wasser und Halogenwasserstoff zerfallen.



Digitized by Google

Die Bildung von Halogenalkyl und Fettsäure beim Erhitzen eines Esters mit Halogenwasserstoff wäre dagegen direkt dem Zerfall des erhitzten Hydrochlorids eines Iminoäthers vergleichbar, indem hier direkt das Hydrochlorid der Sauerstoffbase zerfällt, als die der Ester erscheint, wenn auch seine Salze in krystallisierter Form nicht erhalten werden können.

Über aktive und inaktive Zentralatome.

Eine wesentliche Schwierigkeit für die Theorie vom zentralorientierten Aufbau der Ionen scheint insofern zu bestehen, als es anscheinend nicht immer ohne weiteres feststeht, wo in einem Ion das Zentrum zu suchen ist. Mit Analogieschlüssen muß man offenbar sehr vorsichtig sein, da stets eine Reihe von Analogien bei Verbindungen ähnlicher Funktion sich zeigen werden. Gerade der Umstand, daß die primitive Analogie zwischen einfachen Ammoniumsalzen und anderen die Aminogruppe enthaltenden salzartigen Verbindungen, wie den Salzen der Amidine, des Guanidins und Rosanilins, für diese ebenfalls eine Auffassung als Ammoniumverbindungen hat begründen lassen, trotz der weitgehenden Unterschiede, die dabei unbeachtet bleiben, gibt uns eine Warnung, aus wenigen Analogien heraus auf gleiche Funktion zu schließen. Formell kann man ja in den eben genannten Verbindungen, ebenso wie in den Salzen, in denen ähnlich konstituierte Verbindungen, wie etwa das Trinitromethan, das Anion bilden, ein von mehreren gleichartigen Atomen umgebenes Atom, wie das Stickstoffatom der Amino- oder Nitrogruppe, als Zentralatom behandeln. Das führt aber, wie früher gezeigt wurde, zu Schwierigkeiten. Die zentrale Lage der Stickstoffatome dieser Verbindungen ist niederen Grades, und wenn man aus der Analogie der Ammoniumverbindungen und Nitrate, in der Stickstoff zweifellos das Zentralatom bildet, auch für die Stickstoffatome solcher komplizierterer Verbindungen die Funktion als Zentralatom

Digitized by Google

ableitet, so übersieht man, daß ein solches vermeintliches Zentralatom selber wieder einem anderen Atom, in unseren Beispielen einem Kohlenstoffatom peripher zugeordnet ist. Ein solches sekundäres und inaktives Zentralatom kann dann allerdings unter Umständen zu einem primären und aktiven werden, wenn das Ion unter weiterer Wasserstoffanlagerung und Aufladung zu einem mehrkernigen wird, wie etwa das einsäurige Salz des Rosanilins bei seinem Übergang in ein mehrsäuriges. Das Verschwinden der charakteristischen Absorption deutet dann aber auch darauf hin, daß in einem solchen mehrkernigen Ion von denen des einkernigen völlig abweichende Funktionen bestehen. Während somit in solchen Fällen, in denen mehrere inaktive Zentralatome sich durch ihre gleichartige Lage und Funktion einem weiteren Atom gegenüber als peripher erweisen, die Feststellung des Ionenzentrums nicht schwer ist, könnte man in anderen Fällen darüber im Zweifel sein, nämlich dann, wenn zwei oder mehrere verschiedene und verschiedenartig induzierte Atome als Zentralatome miteinander konkurrieren, ohne daß doch wegen mehrfacher Ladung die Auffassung als mehrkerniges Ion in Betracht kommen könnte. Solche Fälle finden sich besonders bei den meist Farbstoffeigenschaft besitzenden salzartigen Verbindungen, bei denen die fraglichen Atome als Glieder eines ungesättigten Sechsringes vorliegen. Es seien hier nur diejenigen Verbindungen unserer Betrachtung unterworfen, die sich vom Diphenylmethan, Triphenylmethan, Diphenylamin und deren in para-Stellung positivsubstituierten Derivaten dadurch ableiten, daß zwei ortho-ständige Wasserstoffatome durch ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder die Gruppe NR substituiert sind. Derartige Verbindungen erscheinen bei oberflächlicher Betrachtnng vollkommen als Analoga der zuerst genannten Verbindungen und die Funktion der einzelnen Bestandteile in den aus ihnen durch Oxydation hervorgehenden Farbsalzen scheint mit derjenigen

Digitized by Google

in den Farbsalzen der einfacheren Verbindungen vollkommen übereinzustimmen. Indessen wäre es dann nicht zu verstehen, warum die den neuen Ring enthaltenden Basen wesentlich stärker sind als die einfacher aufgebauten und ihr Kation eine so große Stabilität besitzt, die z. B. für das 2,3,6,7-Tetramethoxyphenylxanthoniumion[1]) nach der interessanten Feststellung von Kehrmann und Bohn deutlich alkalische Reaktion und die Bildung beständiger Carbonate ermöglicht, trotzdem nur die schwach induzierenden Methoxylgruppen vorhanden sind. Da in der für die Induktion wirksamen ortho-Stellung an Stelle zweier Wasserstoffatome ein Sauerstoffatom eingetreten ist, sollte man dann im Gegenteil eine Basizitätsabschwächung im Vergleich mit dem entsprechenden substituierten Diphenylcarboniumion erwarten. Nun ist bereits von anderer Seite (Werner, Kehrmann, Decker) von anderen Gesichtspunkten aus darauf hingewiesen worden, daß der Ableitung der genannten Verbindungen von den Farbsalzen der Diphenyl- und Triphenylmethanreihe eine solche von salzartigen, heterocyclischen Verbindungen vorgezogen werden kann, nämlich den Xanthylium-, Thioxanthylium- und Acridiniumsalzen, und das Gleiche gilt erst recht für die entsprechenden substituierten Phenazoxonium-, Phenazthionium- und Phenylphenazoniumsalze, für die die Analogie mit den vom Diphenylamin abgeleiteten Farbsalzen ebenso zurücktritt. Wenn man in den Kationen dieser Salze Sauerstoff, Schwefel oder arylsubstituierten Stickstoff als Glieder eines aromatischen Ringes ansieht, so läßt sich auch abgesehen von den besonderen Vorstellungen, die man sich über den aromatischen Zustand macht, jedes dieser Atome als unter dem gleichartigen Einfluß der beiden benachbarten Ringglieder stehend auffassen, da jedenfalls kein Anhaltspunkt dafür besteht, daß die Bindungsenergie zwischen einem Ringglied und

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 47, 3052 (1914).

Digitized by Google

seinen beiden gleichartigen Nachbaratomen verschieden ist. Zu dem Einfluß der beiden α-ständigen Atome kommt dann noch der des γ-ständigen hinzu, der über die beiden Hälften des Ringes hinweggeht. Je stärker positiv diese Atome infolge ihrer Induktion durch die weiter mit ihnen verbundenen Reste sind, einem um so stärkeren Einfluß üben sie auf das negativste Ringglied aus. Wir können als Anhaltspunkte für die Feststellung, welches unter mehreren Atomen im Zweifelsfalle als das aktive Zentralatom eines Kations zu betrachten sei, die Antwort geben: das negativere, bei Anionen umgekehrt das positivere. Unter Beachtung der in dieser Abhandlung entwickelten Prinzipien dürfte es wohl meist möglich sein, für jedes Ion bekannter Struktur sein Zentrum festzustellen und bei der Formulierung zu kennzeichnen.

Über farbige Verbindungen und Farbsalze.

Die Konstitution von farbigen Elektrolyten wurde bisher ohne Berücksichtigung der Frage nach dem Zusammenhang zwischen Absorptionsvermögen und Konstitution erörtert. Da diese Frage aber bei der Behandlung von Konstitutionsfragen oft eine große Rolle spielt, sei auf dieselbe noch kurz im Lichte der neuen theoretischen Anschauungen eingegangen. Für das Auftreten von Absorption im sichtbaren Teil des Spektrums scheint bei organischen Verbindungen das Vorhandensein von Energiespannungen Vorbedingung zu sein, deren Stärke einen bestimmten Betrag erreichen muß, um die Absorption in den sichtbaren Teil des Spektrums zu bringen. Als angenähertes Maß der in einer Molekel auftretenden Spannungen möge man die Anhäufung bzw. Verarmung an Wasserstoff in der Umgebung der als Zentren maximaler oder minimaler Energie aufzufassenden Stellen erblicken. Zentren minimaler Energie sind natürlich durchweg im Sinne der Valenzhypothese als ungesättigt zu betrachten und entsprechen dem Begriffe der Chromophore.

Digitized by Google

Da durch Assoziation die Energiespannung innerhalb einer Molekel herabgesetzt wird, zeigen Verbindungen stärkeren Assoziationsvermögens wie die Carbonsäuren meist keine Absorption im Sichtbaren, wohl aber Ketone und besonders Diketone und Polyketone, sofern durch Nachbarstellung der Carbonylgruppen die Energieverarmung in dem einen Energiepol und damit die Energiespannung gegenüber dem wasserstoffreicheren Teilen vermehrt wird. Wir haben es somit bei Verbindungen stärkeren Absorptionsvermögens, soweit es sich nicht um Salze bzw. Ionen handelt, meist mit Verbindungen wesentlich idiotropen Charakters zu tun, d. h. um elektrisch neutrale mehr oder weniger symmetrische zentralorientierte Molekeln, in denen aber im Unterschied von den Ionen wegen des Fehlens elektrischer Ladung kein eigentliches Zentralatom enthalten ist, sondern die Zentren größten bzw. niedrigsten Energiegehalts vorzugsweise paarweise auftreten. Besonders unter die symmetrischen Molekeln mit gleichmäßigem Energieabfall oder -anstieg nach zwei Richtungen lassen sich eine Reihe stark absorbierender Verbindungen einordnen, so die α-Diketone, Chinone, Fulgide, Azoverbindungen usw. Wesentlich seltener scheinen unter den Verbindungen starken Absorptionsvermögens ohne Salzcharakter solche polarer Anordnung zu sein, so z. B. wahrscheinlich das Azurin, die Vorstufe des Anilinschwarz, wie auch diese Verbindung selber. Man kann es nun als eine allgemeine Regel ansehen, daß die Absorption um so weiter nach dem Gebiet langer Wellenlängen verschoben wird, je länger die Kette von Atomen annähernd gleichen Energiegehalts ist, die die Zentren größter Energiedifferenz miteinander verbindet. Als Leitbahnen für die Verbindung der Zentren verschiedenen Energiegehalts kommen bei farbigen Verbindungen vor allem die Glieder aromatischer Systeme sowie konjugierte Äthylengruppen in Betracht, in zweiter Linie Azomethin- und Azogruppen, es liegt aber kein Grund vor, solche Bindungen als zu

Digitized by Google

Leitbahnen gehörig auszuschließen, die erst durch Assoziation entstehen und demnach nur geringe Festigkeit besitzen. In solchen Fällen, in denen nur infolge von Assoziation eine Farbvertiefung eintritt, wie bei Phenochinonen und Chinhydronen, wird man daher wohl mit der Einbeziehung der die Assoziation vermittelnden Glieder in die Leitbahnen rechnen können.

Der für die nicht salzartigen Verbindungen angenommene Zusammenhang zwischen intramolekularer Energiespannung und Absorption kann nun natürlich ohne weiteres auf die Ionen von Farbsalzen übertragen werden, deren Aufladung ja als durch Energiespannung zwischen Zentrum und Peripherie bedingt angenommen wurde. Bei dem Ion des Pararosanilins $[C(C_6H_4NH_2)_3]^{\cdot}$ wäre demnach ein Energieabfall nach dem Zentrum, bei demjenigen des Aurins $[C(C_6H_4O)_3]''$ ein solcher nach der Peripherie anzunehmen. Da nach den Beobachtungen A. v. Baeyers die Absorption der Salze des Pararosanilins und des Aurins identisch ist, kann man den Schluß ziehen, daß hier als Ursache der Absorption die Richtung des Energieabfalls und die Beschaffenheit des Zentralatoms unwesentlich ist, wesentlich dagegen die Größe des Energieabfalls und die Länge und Beschaffenheit der Leitbahnen zwischen den Stellen maximaler und minimaler Energie, innerhalb welcher man wohl einen besondersartigen Schwingungszustand der Elektronen annehmen kann. Die organischen Farbsalze stehen zu den farbigen anorganischen Komplexsalzen insofern in einem gewissen Gegensatz, als bei diesen jedenfalls das Zentralatom die Absorption bestimmt und die peripheren Teile des Komplexes nur insofern mitwirken, als sie durch positive oder negative Induktion dieses beeinflussen, während bei ersteren die peripheren Teile es sind, die die Art der Absorption bestimmen. Ein weiterer Unterschied ist meist der, daß der Zusammenhalt eines anorganischen Komplexes durch Assoziation bedingt ist und sich daher seine Zusammensetzung bei veränderten

Digitized by Google

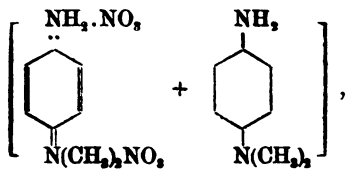
äußeren Bedingungen leicht ändert, die auf Assoziation und Komplexbildung Einfluß haben, während die Ionen der meisten organischen Farbsalze sowohl ihrer Ladung verlustig gehen als auch unter Aufnahme neuer Ladungseinheiten in mehrkernige Komplexe verwandelt werden können, ohne daß sich doch ihre Struktur wesentlich ändert, wenn auch natürlich die gleichen Bedingungen selektiver Absorption nicht mehr bestehen. Es erscheint aber durchaus wahrscheinlich, daß auch assoziativ gebildete organische Farbsalze existenzfähig sind, deren Aufbau den überall sonst erkenntlichen zentralorientierten Charakter besitzt. Solche Verbindungen scheinen in den Wursterschen Farbsalzen vorzuliegen, die durch die genauen Untersuchungen von Willstätter und seinen Schülern als ihrer Zusammensetzung nach den Chinhydronen analoge Assoziationsverbindungen aufgeklärt worden sind. In diesen Farbsalzen nehmen Willstätter und Piccard[1]) die Komponenten als zu einer homogenen Gesamtmolekel verbunden an und schreiben ihr einen verteilt chinoiden, „meri-chinoid" genannten Zustand zu. Nach ihrer Erklärung soll in den merichinoiden Verbindungen ein dynamisches Gleichgewicht zwischen mehreren Molekeln oder Benzolkernen angenommen werden entsprechend der Theorie der Isorrhopesis von E. C. C. Baly, C. H. Desch und A. W. Stewart und in Analogie zu der letzten Theorie A. von Baeyers für die Konstitution der Triphenylmethanfarbstoffe, bei der ebenfalls eine Verteilung des chinoiden Zustandes innerhalb der Molekel auf zwei oder drei Benzolkerne angenommen wird. Ein bildlicher Ausdruck für diese Vorstellungen im Sinne der üblichen Strukturformeln ist ohne weitere Annahmen natürlich nicht möglich und es wird auch von den genannten Autoren darauf verzichtet.

Wir wollen nun bei einem Versuch, die Formulierung dieser Salze in Einklang mit derjenigen anderer zu

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1458, 3245 (1908).

Digitized by Google

bringen, wie bisher von der Voraussetzung ausgehen, daß die Funktion einer Atomgruppe nur durch die Zahl und Art der miteinander verbundenen Atome bestimmt wird und nicht durch die von der Valenzhypothese angenommenen Doppelbindungen, deren Vorhandensein als Kriterium des chinoiden Zustandes betrachtet wird, deren Existenz und Lage bei Ionen aber nicht aus derjenigen in elektrisch neutralen Molekeln erschlossen werden kann, aus denen sie hervorgehen. Es soll dann die Hypothese aufgestellt werden, daß infolge der mit der Ionenbildung zusammenhängenden Assoziation in dem entstehenden Farbsalze die aus aromatischem Diamin und Chinonimin hervorgehenden Bestandteile gleiche Funktion erhalten, die beiden bisher als gleichartig angenommenen Säurereste aber ungleiche, indem nur der eine zum Anion wird, der andere aber zum Zentrum eines komplexen Kations. Nach dieser Hypothese würde z. B. das asymmetrische meri-Chinondimethylimoniumnitrat (Nitrat von Wursters Rot), das Willstätter und Piccard nach I formulieren, in Formel II die Struktur eines Komplexsalzes mit dem Stickstoffatom des einen Salpetersäurerestes als Zentralatom erhalten.



I

$$[O{=}N{-}(O.NH_2.C_6H_4.N(CH_3)_2)_2]^{\cdot}\ [NO_3]^{\prime}.$$

II

In einem solchen Komplex verhielte sich eine Molekel des Diamins so, wie wenn sie einem Atom Wasserstoff äquivalent wäre. Die im freien Diamin auf beide Aminogruppen annähernd gleichmäßig verteilte innere Energie erfährt bei der an einer derselben erfolgenden Bindung eine starke Verschiebung, indem mit derselben an der

Digitized by Google

gebundenen Aminogruppe eine erhebliche Energieabnahme einhergeht, der eine teilweise Energievermehrung an der freien Aminogruppe entsprechen kann.

Statt einer am Stickstoff erfolgenden Bindung könnte man bei einem Diamin mit einer einfachen Aminogruppe auch assoziative Verknüpfung durch Vermittlung eines Wasserstoffatoms in Betracht ziehen, würde dann aber einen Gegensatz zu den tetraalkylierten Diaminen konstruieren, bei denen eine derartige Assoziation nicht möglich wäre.

Gegen die Annahme verschiedener Funktion der Säurebestandteile in den Wursterschen Farbsalzen ließe sich der Einwand erheben, daß bei ihrer Richtigkeit einheitliche Salze mit zwei verschiedenen Säurekomponenten existenzfähig sein müßten. Das scheint nun tatsächlich der Fall zu sein. Durch Einwirkung überschüssigen Jods auf p-Phenylendiamin entsteht eine Verbindung $C_{12}H_{14}N_4 + 2HJ, J_2$ [1]), der wir die Konstitution III zuschreiben können, und ein analog zusammengesetztes Perjodid IV erhält man ebenso durch Einwirkung überschüssigen Jods auf eine wäßrige Benzidinlösung, wobei eine Molekel Benzidin gerade eine Molekel Jod aufnimmt und als merichinoides Perjodid ausfällt, während das überschüssige Jod zurücktitriert werden kann.[2]) Wenn in den zunächst entstehenden halbchinoiden Jodiden die beiden Jodatome ganz gleiche Funktion hätten, so wäre nicht einzusehen, warum sie nicht in gleicher Weise in gleich beständiges Perjod überführbar wären.

$[J:(NH_2.C_6H_4.NH_2)_2]^{\cdot}[J(J_2)]'$, $[J:(NH_2.C_6H_4.C_6H_4.NH_2)_2]^{\cdot}[J(J_2)']$.
III IV

Die komplizierten Beziehungen zwischen Oxydationswert und Zusammensetzung der von Willstätter und Piccard untersuchten merichinoiden Eisencyanate von

---

[1]) M. M. Richter, Ber. d. d. chem. Ges. 44, 3466 (1911).

[2]) Roessler u. Glasmann, Zentralbl. 1903, 986. Die Autoren nehmen irrtümlich bei der Reaktion Substitution des Benzidins an.

Digitized by Google

as. Dimethyl- und Tetramethyl-p-phenylendiamin lassen ferner die Vermutung berechtigt erscheinen, daß auch hier der Eisencyankomplex gleichzeitig mit seiner verschiedenen Funktion als Anion und als Kern des Kations auch an sich verschiedene Oxydationsstufen repräsentiert. Für die beiden merichinoiden Eisencyanate des Tetramethyl-p-phenylendiamins könnten etwa folgende Komplexsalzformeln diesen Beziehungen am besten Rechnung tragen, nämlich für das blaue Salz (Wursters Blau) $C_{10}H_{16}N_2 + FeCy_6H_4$ minus H, Formel V, für das violette Salz $3C_{10}H_{16}N_2 + FeCy_6H_4$ minus H_3, Formel VI

$$\left[(Fe^{II}Cy_6)\overset{H_4}{(C_{10}H_{16}N_2)_2}\right]^{\cdot}[(Fe^{III}Cy_6)H_2]' ,$$

V

$$[(Fe^{II}Cy_6)(C_{10}H_{16}N_2)_6]^{\cdot}[Fe^{III}Cy_6]H_2]'$$

VI

Schlußwort.

In dieser Abhandlung ist versucht worden, unter Hinweis auf die in Ionen zentral orientierte, in elektrisch neutralen Molekeln von Elektrolyten polar orientierte Energieverteilung eine einheitliche, d. h. anorganische und organische Elektrolyte in gleicher Weise umfassende Theorie zu entwickeln, die einen zureichenden Grund für das verschiedenartige Verhalten von Elektrolyten und Nichtelektrolyten, für Salzbildung und elektrolytische Dissoziation in den Zusammenhängen zwischen der Energieverteilung in Atomaggregaten und ihrer Änderung bei den Vorgängen der gewöhnlichen, meist nicht im gleichen Maße als elektrische Erscheinung aufgefaßten Dissoziation und Assoziation zu finden sucht. Dieser Versuch konnte nur unternommen werden unter Stellungnahme gegen die Valenzhypothese, die in ihrer auch heute noch in der organischen Chemie herrschenden Form diese Zusammenhänge verdunkelt und deren Kardinalannahme der Gleichwertigkeit von Valenz, Elektrovalenz und Bindungseinheit bei Kohlenstoffverbindungen,

Digitized by Google

wenigstens soweit Elektrolyte in Betracht kommen, zu gerade so unhaltbaren Folgerungen führt wie bei anorganischen Verbindungen. Ein tieferes Verständnis für die Beziehungen zwischen Konstitution und elektrochemischen Eigenschaften wird auch bei organischen Verbindungen wohl erst durch einen weiteren Ausbau der physikalischen Theorie des Atom- und Molekelaufbaues, die sich immer mehr zum Teilgebiet der allgemeinen Elektrizitätslehre entwickelt, erzielen lassen. Für die rein heteropolaren der anorganischen Chemie angehörenden Verbindungen wird in den Ausführungen W. Kossels[1]) „Über die physikalische Natur der Valenzkräfte" ein glücklicher Versuch gemacht, sämtliche chemischen Kräfte auf rein elektrische zurückzuführen. Ähnliche Vorstellungen lassen sich zweifellos auch für die organischen mehr oder minder homöopolaren Verbindungen entwickeln, doch wurde ein näheres Eingehen auf die neueren physikalischen Hypothesen des Atom- und Molekularaufbaues vermieden, um den Ausführungen dieser Abhandlung nicht einen hypothetischeren Charakter zu geben als sie wirklich haben. Es ist vielmehr das wesentlichste Bestreben des Verfassers gewesen, unter Fallenlassen der nicht mehr haltbaren Hypothesen der klassischen Valenzlehre einige Zusammenhänge hervorzuheben, die möglichst ohne Einführung neuer Hypothesen ein Verständnis der elektrochemischen Eigenschaften der Elektrolyte aus der mit chemischen Hilfsmitteln erkennbaren Konstitution erleichtern.

[1]) l. c.

(Geschlossen den 31. Januar 1922.)

Digitized by Google

Digitized by Google

Zur Kenntnis des Invertins;

Von *Richard Willstätter* und *Fritz Racke*.

(Zweite Abhandlung.)

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingelaufen am 9. April 1921.)

Theoretische Einleitung.

Unsere erste Untersuchung hat zu dem Ergebnis geführt, daß die Isolierung des Invertins aus der Hefe nicht in einem einfachen Lösungsvorgang besteht. Nur ein Bruchteil des Enzyms geht beim üblichen Zerreiben und Abpressen oder Ausziehen mit Wasser in Lösung. Durch Trocknen der Hefe in der Wärme oder durch Behandlung mit Alkohol vermindert sich, ohne daß das Invertin selbst leidet, der in wäßrige Lösung übergehende Anteil. Bei dem besten Verfahren, um Invertin aus der Hefe zu isolieren, nämlich der raschen Autolyse, hängt die Ausbeute an Invertin in den Auszügen von der Art der Abtötung des Pilzes ab, auch wenn dabei kein Invertin zerstört wird.

Diese Beobachtungen führten zu der Frage, durch welche Vorgänge die Auflösung des Invertins herbeigeführt oder gestört wird, und durch welche Umstände die Unlösbarkeit des Invertins aus der Hefezelle bedingt wird.

Die Auflösung des Invertins wurde auf einen enzymatischen Vorgang zurückgeführt, den wir als Freilegung bezeichneten. Es war aber noch nicht möglich, zu entscheiden, ob die enzymatische Freilegung unbedingt erforderlich ist und ob sie das Invertin selbst oder seine Begleitstoffe angreift und verändert. Hier knüpft die vorliegende Arbeit an, die von folgenden Sätzen[1]) der ersten ausgeht: „Es zeigt sich, daß im allgemeinen enzy-

[1]) Abschnitt A, IV, I.

Digitized by Google

matischen Protoplasmaabbau ein bestimmter, einzeln zu beeinflussender Vorgang enthalten ist, der die Freilegung des Invertins bewirkt. Somit ist der langsame Übergang des Invertins in Lösung auf seine Lostrennung aus einer besonderen Verankerung entweder durch chemische Bindung oder durch Adsorptionsaffinität oder durch geschützte Lagerung zurückgeführt".

Eingehendere Versuche über die Abhängigkeit der Invertinauflösung von den Bedingungen der Hefeabtötung beweisen vollends, daß die Freilegung des Invertins enzymatisch verläuft und daß sie auf einem genauer zu bestimmenden Teilvorgang im allgemeinen Abbau der Hefesubstanz beruht. Die Hefe wird z. B. durch 50° warmes Wasser, durch 2prozentige Essigsäure, durch 50prozentigen Alkohol, durch Essigester abgetötet. In allen diesen Fällen bleibt ihre invertierende Wirkung quantitativ erhalten, beim Erwärmen mit Wasser leidet sie erst bei 55°. Aber in der so vorbehandelten Hefe ist die Auflösung des Invertins verhindert und zugleich die ganze Autolyse entweder abgeschwächt oder in manchen Fällen hintangehalten. Wenn man dieses Verhalten mit der Voraussetzung betrachtet, daß die Freilegung des Invertins ein von der gesamten Autolyse zu unterscheidender Einzelvorgang ist, so findet man zwar einen großen Unterschied zwischen Invertin und freilegendem Enzym hinsichtlich der Beständigkeit, aber keinen deutlichen Unterschied zwischen diesem und den proteolytischen Enzymen der Hefe.

Bei manchen anscheinend verschiedenen Arten der Abtötung des Pilzes handelt es sich wahrscheinlich nicht um spezifische Wirkungen der angewandten Zellgifte, sondern eher um eine Wirkung der bei der Abtötung freiwerdenden Säure, die, je energischer diese vorgenommen wird, desto konzentrierter am Sitze des Invertins auftritt und zunächst die Abbauenzyme angreift. Es gibt aber auch eigentümliche Unterschiede zwischen den Wirkungen verschiedener Vorbehandlungen. Nach Abtötung der Hefe

Digitized by Google

mit Essigester bei gewöhnlicher Temperatur gelingt es, durch gründlichstes, mehrstündiges Zerreiben der Hefe — es bleibe zunächst unentschieden, ob mit enzymatischen Vorgängen, für die auch dann noch die Möglichkeit gegeben ist, oder ohne solche — alles Invertin wasserlöslich zu machen. Das ist nicht mehr der Fall, wenn die Behandlung mit Essigester bei etwa 40—45° vorgenommen wurde. Das Invertin ist nunmehr in einer besonderen Weise festgelegt, wahrscheinlich durch einen Adsorptionsvorgang, so daß es nach vollkommenem Zerreiben durch Wasser nur zum geringen Teile gelöst wird. Hier läßt es sich aber ähnlich wie aus den Tonerdeadsorbaten durch Zusatz gewisser Elektrolyte, vor allem Dikaliumphosphat, freilegen und in Lösung überführen.

Es war nicht möglich, die Auflösung des Invertins zu unterbinden, es zunächst festzulegen und doch die Hefe durch Autolyse zu entleeren, weil Proteasen und Polysaccharasen unter denselben Bedingungen leiden wie das angenommene Invertin freilegende Enzym. Daher bleibt es auch noch zu entscheiden, ob die Freilegung des Invertins zu den eiweißabbauenden oder zu den kohlehydratlösenden Vorgängen gehört. Es gelang nun, die zerstörte Endotryptase durch Pepsin oder Trypsin zu ersetzen und in der am besten mit warmem Essigester abgetöteten Hefe die proteolytischen Vorgänge ohne Auflösung des Invertins vor sich gehen zu lassen. Der Eiweißinhalt der Hefe wird dadurch mit dem Erfolge abgebaut, das über $^2/_3$ bis zu $^3/_4$ der Hefe-Trockensubstanz in Lösung übergeführt werden, während die Rückstände der Hefezellen die rohrzuckerinvertierende Wirkung unvermindert oder fast unvermindert besitzen.

Es sind die Kohlehydrate der Hefe, und zwar die unlöslichen, die das Invertin vor der Auflösung schützen und mit deren Abbau die Auflösung des Invertins Hand in Hand geht. Die proteolytisch entleerte Hefe liefert nämlich Invertinlösungen bei der Einwirkung von kohlehydratlösenden Enzymen, von Tannase und von Malz-

Digitized by Google

diastase. Die ganze Menge Invertin läßt sich bei diesen auch im präparativen Maßstab ausgeführten Versuchen den Heferesten entziehen, zugleich geht in sehr großer Menge Hefegummi[1]) in Lösung, der in der Hefezelle nicht als solcher enthalten sein kann, sondern in Form unlöslicher Polyose vorkommt.

Die bei der Auflösung des Invertins durch enzymatischen Abbau des Hefekörpers beobachteten Erscheinungen sagen nichts darüber aus, ob das Invertin in der Hefezelle einem komplizierteren Kohlehydratmolekül angehört, oder ob es von der Polyose, sei es durch Adsorption, sei es durch Einlagerung in eine schützende Schicht, vor der Auflösung bewahrt wird. Aber die beiden ersten Möglichkeiten lassen sich durch genauere Untersuchung des Verhaltens beim Zerreiben der Hefe ausschließen. Wird die Hefe unter so starker Abkühlung, daß enzymatische Vorgänge nicht mehr in Betracht kommen, stundenlang mit Sand aufs feinste zerrieben, so wird das Invertin in seiner ganzen Menge wasserlöslich. Und da es, derart in Lösung übergeführt, gegen Adsorbentien dasselbe Verhalten zeigt wie in den gewöhnlichen Hefeauszügen, z. B. von Kaolin nicht adsorbiert wird, so liegt es auch nicht etwa in Form eines höher-molekularen Komplexes vor. Also ist in der Hefezelle lösliches Invertin vorhanden, es ist nicht oder nur locker an Bestandteile des Zellinhalts oder der Zellwand adsorbiert, so gut wie chemisch frei, aber durch eine mechanische Einrichtung, durch einen örtlichen Schutz, vor der Diffusion völlig geschützt. Während die Zuckermoleküle, Biosen, Triose, Tetraose, auch Lävulin, eintreten, während Triose (Mannotriose aus Stachyose) aus der Hefezelle auch austritt, ver-

[1]) In der ersten Abhandlung (Abschnitt A, VIII) wurde gezeigt, daß Invertin und Hefegummi unter ähnlichen Bedingungen in Lösung gehen, daß es aber unter gewissen Verhältnissen, nämlich bei rascher Autolyse mit Chloroformwasser, gelingt, 30 Prozent des Invertins zugleich mit nur 3 Prozent vom Hefegummi des Pilzes in Lösung überzuführen.

Digitized by Google

läßt das Invertin weder die lebende, noch die abgetötete Hefezelle, solang ihre Membran nicht abgebaut ist. Es ist wahrscheinlich, daß das Invertin und die anderen kohlehydratabbauenden Enzyme, mit denen es sich ebenso wie mit Invertin hinsichtlich der Freilegung verhält, durch Einlagerung in die aus Polyosen gebildete Zellmembran geschützt sind.

Die zuckerhydrolysierenden Enzyme lassen sich daher auf zwei Weisen aus der Hefe isolieren und in Lösung überführen: aus der in der Form unversehrten Zelle durch enzymatische Freilegung, die im Polyoseabbau besteht, und rein mechanisch, nicht einfach durch Aufreißen oder Zerkleinern der Zelle, sondern durch die völlige Zerstörung der Zellstruktur. Diese erfolgt viel schwerer als viele Forscher bei ihren Versuchen über Enzymdarstellung angenommen haben.

Die kohlehydratspaltenden Enzyme schienen sich bei ihrer Überführung in Lösung verschieden zu verhalten. Daher vertrat Emil Fischer[1]), um die Unterschiede in der Bildung von Invertin- und Maltaselösungen zu erklären, die Ansicht, „daß beim Auslaugen der frischen Hefe mit Wasser ... nur das Enzym in Lösung geht welches den Rohrzucker spaltet".

Es gilt indessen für alle diese Enzyme, daß sie nicht nur von der lebenden, sondern auch von der abgetöteten, aber noch unversehrten Hefezelle zurückgehalten werden. In allen Fällen bildet für sie die Zellmembran eine schützende Schicht. Sie muß entweder mechanisch, viel schwerer als angenommen wurde, oder durch enzymatischen Abbau zerstört werden. Da die Freilegung auf der Zerstörung von einer und derselben Schutzschicht beruht, so sind für die einzelnen zuckerspaltenden Enzyme nicht spezifische Freilegungsenzyme nötig. Dennoch erfolgt die Freilegung bei verschiedenen Beispielen nicht gleichmäßig leicht. Dies kann darauf beruhen, daß die Zell-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges., 27, 3479 (1894).

Digitized by Google

hülle bei verschiedenen Rassen und Pilzarten mehr oder weniger dicht und dick sein kann und daß das freilegende Enzym reichlich oder spärlich vorhanden sein kann. Vielleicht ist Monilia candida, die ihr Invertin nach E. Fischer und P. Lindner[1]) nicht an Wasser abzugeben vermag, arm an dem Enzym für die Polyosehydrolyse. Andere Unterschiede z. B. zwischen dem leicht von der Hefe abgegebenen Invertin und der Maltase, die man aus Frischhefe nicht in Lösung bringen konnte, erklären sich dadurch, daß unter den Bedingungen der Abtötung und Freilegung das eine Enzym unversehrt bleibt und das andere infolge der Bildung von Säure in der Hefezelle schon der Zerstörung anheimfällt.

Die Festlegung des Invertins durch Zerstörung des freilegenden Enzyms und die fraktionierte enzymatische Entleerung der Hefe, die proteolytische ohne Invertinabgabe und die diastatische unter Entbindung des Invertins, gewährte die Möglichkeit, Invertinlösungen von anderer Zusammensetzung wie bisher darzustellen. Die mit Essigester behandelte Hefe wird durch Einwirkung von Trypsin von ihrem Eiweißinhalt befreit und dann das Invertin zusammen mit Kohlehydraten durch Diastase in Lösung gebracht. Trotz des bedeutenden Gehaltes an Hefegummi besitzt die Lösung dreimal größeren Reinheitsgrad als in den durch Autolyse gewonnenen Hefeauszügen. Die Adsorptionsverfahren zur Steigerung des Invertin-Reinheitsgrades ließen sich auch auf dieses Ausgangsmaterial mit Erfolg anwenden. Wir erhielten so Invertinpräparate von ähnlicher Konzentration wie die in der ersten Arbeit beschriebenen. Sie waren gänzlich frei von Proteinsubstanzen und ihren Abbauprodukten, enthielten aber noch kleine Mengen von Kohlehydraten; umgekehrt war das Invertin aus den autolytischen Hefeauszügen frei von Kohlehydraten erhalten worden, aber gewöhnlich noch mit einem kleinen Gehalt an Proteinderivaten. Weder Fällungs- und

[1]) Ber. d. d. chem. Ges., 28, 3034 (1895).

Digitized by Google

Farbreaktionen der Eiweißkörper noch die Reaktionen der Kohlehydrate kommen dem Invertin zu, und chemische Reaktionen, die über die Eigenart der Enzyme etwas aussagen, sind noch nicht gefunden worden.

Das Invertin, wie es vorliegt, ist nicht einheitlich; die beigemischten Stoffe sind von dreierlei Art:

1. Fremdstoffe, darunter mineralische Bestandteile, die von den Adsorptionsmitteln herrühren. Die Glührückstände der Präparate von den Zeitwerten 0,7 bis 1 liegen zwischen 3 und 45 Prozent.

2. Verdorbenes Invertin. Wenn das Enzym größeren Reinheitsgrad erreicht hat, verdirbt es leicht und es ist noch nicht bekannt, wie weit es durch Adsorptionsverfahren gelingt, wirksames und verdorbenes Enzym zu trennen.

3. Andere kohlehydrathydrolysierende Enzyme, wie Raffinase und Stachyase; es wird nämlich in einer Untersuchung von R. Willstätter und R. Kuhn gezeigt, daß z. B. die Raffinase nicht durch Invertin selbst gespalten wird, sondern durch ein spezifisches Enzym. Außer den Homologen des Invertins können auch die Produkte ihrer Zersetzung dem Präparate beigemischt bleiben.

In der Fortsetzung dieser Arbeit wird die Abtrennung des Invertins von den eigentlichen Fremdstoffen angestrebt. Aber die Trennung von den nahe verwandten zuckerspaltenden Enzymen liegt, so wie die Auflösung natürlicher Gemische von Eiweißstoffen, noch nicht im Bereich des Möglichen.

Experimenteller Teil.

A. Über mechanische und enzymatische Freilegung des Invertins.

I. Löslichkeit des Invertins aus zerriebener Hefe.

Das Ausziehen des Invertins aus frischer und aus getrockneter Hefe nach Zerreiben behandelte das Kapitel VII a unserer ersten Arbeit. Während $^1/_2$stündiges Zerreiben mit Seesand schon genügte, um die Struktur

Digitized by Google

der meisten Hefezellen anzugreifen, gelang es dadurch nicht, vom Invertin mehr als einen kleinen Teil lösbar zu machen (Tabelle 12). Wurde dann die zerriebene Hefe der raschen Autolyse unterworfen, so ging bei Gegenwart von Toluol das übrige Invertin in Lösung, indessen nicht bei Anwendung von Essigester (Kapitel VII b). Der unmittelbar lösliche Anteil des Invertins stieg bedeutend an, wenn man die Hefe längere Zeit gründlich mit größeren Sandmengen zerrieb.

Diese Zerreibungsversuche ermöglichten keinen klaren Einblick in den Zustand des Invertins, weil es sich dabei nicht um eine einfache Erscheinung handelt. Unter den Versuchsbedingungen waren enzymatische Vorgänge nicht ausgeschlossen, durch welche das Invertin löslich werden konnte, anstatt allein durch mechanische Zerstörung der Zelle. Andrerseits genügte in den meisten Fällen das Zerreiben nur, um die Zelle aufzureißen oder zu zerstückeln, aber nicht, um sie weitgehend aufzuteilen und abzubauen.

Um Enzymwirkungen zu unterdrücken, unterwarfen wir nun die frische Hefe einer Vorbehandlung mit Essigester und zerrieben sie dann sehr gründlich ($1^1/_2$ bis 2 Stunden) mit Sand. Das Invertin wurde dabei in guter Ausbeute löslich.

Tabelle 1.

Lösbares Invertin nach Behandeln mit Essigester und Zerreiben.

Nr.	Vorbehandlung mit Essigester	Zeitwert der Hefe	Zeitwert der Invertinlösung, auf Hefe bezogen	Gelöstes Invertin in Prozent
1	16 Stunden bei 20°	331	281	118
2	40 „ „ 20°	356	331	109
3	5 „ „ 46° . . . . nach Verflüssigung bei 20°	329	361	91

Daraus scheint hervorzugehen, daß ohne enzymatischen Vorgang, mit rein mechanischen Mitteln, Invertin frei-

Digitized by Google

gelegt und löslich gemacht wird. Aber auch diese Versuche sind nicht ganz beweisend. Es könnten mehrere invertinfreilegende Enzyme existieren: ein von Essigester leicht zerstörtes, lösliches, das bei der Autolyse unter Anwendung von Toluol die Bindung des Invertins löste, und ein gegen Essigester widerstandsfähigeres Enzym, und zwar ein unlösliches, das nur beim Verreiben die Freilegung des Invertins bewirkte, während es bei der Hefeautolyse nicht zur Wirkung auf das festgelegte Invertin käme.

Mit derselben Absicht verarbeiteten wir getrocknete Hefe, nicht wie früher unter Befeuchten, sondern eben im lufttrockenen Zustand, obwohl es sich in diesem viel schwerer zerreiben läßt. Dabei trat großer Invertinverlust ein und zwar auch noch bei den späteren, unter starkem Abkühlen ausgeführten Versuchen. Von dem nach mehrstündigem Zerreiben der Trockenhefe noch vorhandenen Invertin waren große Anteile durch Wasser sofort extrahierbar. Beispielsweise besaß eine nach dem Krause-Verfahren getrocknete Bierhefe, die wir der Gefälligkeit des Herrn Prof. C. Oppenheimer verdankten, nach vierstündigem Verreiben mit dem 20fachen an Seesand noch 82 Proz. ihres Anfangsgehaltes von Invertin. Beim Ausziehen der zerriebenen Masse mit Wasser gingen 41 Proz. des ursprünglichen Invertins, beim Ausziehen mit 16prozentiger Rohrzuckerlösung 82 Proz. des noch vorhandenen, 64 Proz. des ursprünglichen Invertins in Lösung.

Eine andere Hefeprobe war vor dem Trocknen mit Essigester vorbehandelt. Nach $3^1/_2$stündigem Verreiben mit dem 20fachen an Seesand erwiesen sich 65 Proz. des vorhandenen Invertins beim Behandeln mit Rohrzucker, bei einer analogen Probe 80 Proz. davon mit Wasser löslich. Allerdings fehlten in diesem Falle vier Fünftel des Enzyms, die beim Zerreiben zerstört waren.

Die Mitwirkung enzymatischer Faktoren ist in diesen Versuchen nicht wahrscheinlich, aber auch nicht unmöglich. Es gelingt, sie ganz auszuschließen und das In-

Digitized by Google

vertin der Hefe allein durch mechanische Einwirkung in Lösung zu bringen durch Anwendung tiefer Temperatur.

Mit flüssiger Luft werden 3 g Bierhefe (Trockengewicht 25 Proz., Zeitwert 275) zusammen mit 15 g Seesand im Reagierrohr abgekühlt, während wir die Porzellanreibschale längere Zeit in feste Kohlensäure eindrückten und auch innen mit fester Kohlensäure beschickten. Wir verrieben während $3^1/_2$ Stunden die Hefe in sieben Portionen, indem von Zeit zu Zeit, etwa alle $1^1/_2$ bis 2 Minuten, etwas feste Kohlensäure, hin und wieder auch flüssige Luft in die Reibschale zugegeben wurde. Jeden einzelnen Anteil zerrieben wir 10 bis 15 Minuten, dann wurde mit der einmal zerriebenen und wieder in flüssiger Luft aufbewahrten Masse das Zerreiben in kleinen Anteilen wiederholt. Nach 2 Stunden wies das mikroskopische Bild noch einen nicht unbeträchtlichen Bruchteil unversehrter Zellen auf, am Schlusse fast keine mehr; die Hefe war in kleine schwammige Fetzen verwandelt. Schließlich wurde das in der flüssigen Luft gesammelte Produkt unter Zusatz von Essigester aufgetaut, dann zur Invertinbestimmung mit Puffer und 125 ccm 32prozentiger Rohrzuckerlösung auf 250 ccm gebracht und 45 Minuten geschüttelt. Die Bestimmung ergab den Zeitwert 440, also waren fast 40 Proz. zerstört.

Fast das gesamte, noch vorhandene Invertin erwies sich als löslich. Um darauf zu prüfen, wurde nach den 45 Minuten der ersten Bestimmung die Hälfte der Flüssigkeit an der Zentrifuge von der Hefe getrennt. Dann wirkte in der einen Hälfte nur das gelöste Invertin, in der anderen auch die Hefemasse auf den Rohrzucker weitere 45 Minuten ein. Die nichtfiltrierte Flüssigkeit ergab jetzt den Zeitwert 510, die abfiltrierte Lösung 554, entsprechend einem Gehalt von 92 Proz. des vorhandenen Invertins (Anhang Nr. 1).

Einen zweiten Versuch führten wir mit 5 g Hefe (Menge-Zeit-Quotient 0,083) und 20 g Seesand aus. Die ebenso wie oben zerriebene Hefe wurde aus der flüssigen

Digitized by Google

Luft entnommen und mit 100 ccm Wasser unter Zusatz von Essigester $^1/_2$ Stunde angeschüttelt. Der durch Klärerde filtrierte wässrige Auszug diente zur Bestimmung des Invertins. Ohne Verlust (auf dem Filter) filtriert gedacht, enthielt die Lösung 42 Proz. des ursprünglichen Invertins (M.Z.Q. 0,035). Die abfiltrierte Hefe ergab nach Abrechnung des in ihr enthaltenen Extraktes noch einen Invertingehalt von 12 Proz. des ursprünglichen (M.Z.Q. 0,01), so daß nach dem Zerreiben noch 54 Proz. vom Invertin vorhanden waren, davon $^4/_5$ in löslichem Zustand (Anhang Nr. 2).

Die Invertinlösung war trotz Anwendung der spanischen Klärerde merklich trüb. So war es zweifelhaft, ob hier dasselbe klar lösliche Invertin wie bei dem enzymatischen Lösungsvorgang oder ein, sei es höhermolekulares, sei es mit hochmolekularen Begleitstoffen assoziiertes vorlag. Darum wurde der Hefeauszug mit Kaolin (55 ccm mit 10 g) geschüttelt und filtriert. Die Lösung wies nun fast denselben Zeitwert auf wie zuvor. Das durch mechanische Mittel in Lösung gebrachte Invertin zeigt also das nämliche Verhalten gegen das Adsorptionsmittel wie durch Autolyse gewonnenes. Die wasserklare Lösung gab die Xanthoproteinreaktion deutlich, sie lieferte zwar mit Fehlingscher Lösung keinen Niederschlag, wirkte aber nach 5 Minuten langem Kochen mit 20prozentiger Salzsäure reduzierend.

II. Über die Zerstörung des Invertin freilegenden Enzyms.

1. Durch Erwärmen mit Wasser.

Die Einwirkung höherer Temperatur auf die Löslichkeit des Invertins wurde im Kapitel A IV, 5a der ersten Abhandlung behandelt. Durch Trocknen der Hefe bei 105° leidet, wie wir dort wahrscheinlich machten, das für die Freilegung nötige Enzym in höherem Grade als das Invertin selbst, so daß danach bei 3tägigem Ausziehen nur $^1/_{10}$ des ursprünglichen, d. i. $^1/_4$ des noch vor-

Digitized by Google

handenen Invertins in Lösung ging. Der Unterschied zwischen der Beständigkeit von Invertin und freilegendem Enzym kommt beim Erwärmen mit Wasser stärker zur Geltung, trotzdem die Zerstörungstemperaturen für beide einander sehr naheliegen. Das Invertin wird nämlich beim Erwärmen mit Wasser von 55°, das freilegende Enzym mit Wasser von 50° vernichtet. Zugleich mit dem freilegenden Enzym und in gleichem Maße wie dieses leiden aber auch die proteolytischen Enzyme. Es gelingt daher nicht, die Hefe durch Behandeln mit warmem Wasser so für die Autolyse vorzubereiten, daß ein großer Teil des Zellinhalts austritt, während das Invertin zurückbleibt. Auch bei der Einwirkung von Säure, von Alkohol und von Essigester fällt die Schädigung der allgemeinen Autolysenenzyme und des Invertin freilegenden Enzyms zusammen.

Die Hefe teigten wir mit dem gleichen Gewicht Wasser an und erwärmten sie im Wasserbade. In $1^1/_2$ Stunden bei 55° (± 1°) trat Verlust von 30 Proz. des Invertins ein, bei $49^1/_2$° (± $^1/_2$°) während $1^1/_2$ Stunden blieb der Zeitwert unverändert (97 Proz. ± 5). In letzterer Hefe hatte das freilegende Enzym schon stark gelitten; die Autolyse (1 Teil Hefe mit 2 Teilen Wasser unter Zusatz von Toluol) lieferte in 3 Tagen nur 10 Proz. von gelöstem Invertin und auch nur 25 Proz. von gelöstem Trockengewicht der Hefe anstatt der normalen Menge von 60—70 Proz.

In einem anderen Versuche erfolgte die Vorbehandlung mit Wasser während 6 Stunden bei 52°; 15 Minuten stieg die Temperatur auf 55°. Vom Invertin waren noch 84 Proz. vorhanden, das freilegende Enzym war vernichtet. Es war nämlich bei dreitägiger Autolyse unter den üblichen Bedingungen nicht möglich, eine meßbare Menge Invertin in Lösung überzuführen. Es gingen aber auch nur 4 Proz. von der Trockensubstanz der Hefe in den Auszug.

2. *Durch Einwirkung von Essigsäure.*

Während 0,003 n-Essigsäure nicht anders wie Wasser wirkt, genügt 0,3 n-Essigsäure schon bei Zimmertemperatur, um völlige Zersetzung des freilegenden Enzyms herbeizuführen, ohne aber das Invertin selbst anzugreifen.

Mit 0,003 n-Essigsäure behandelten wir Hefe je $1^1/_2$ Stunden bei 45° und bei 50°. Im ersten Falle wurde die Autolyse nicht

Digitized by Google

beeinträchtigt; es trat bei Gegenwart von Toluol sogar deutliche Selbstgärung auf. In 3 Tagen gingen 24 Proz. Invertin, 34 Proz. Trockensubstanz in den Auszug. Im zweiten Fall brachte die Autolyse 12 Proz. vom Invertin, 29 Proz. vom Trockengewicht in Lösung.

Bei Zimmertemperatur wurde 0,01 n-Essigsäure noch gut ertragen. Die dreitägige Autolyse der so vorbehandelten Hefe legte 36 Proz. vom Invertin, 35 vom Trockengewicht frei.

0,3 n-Essigsäure ließen wir 40 Stunden auf frische Hefe einwirken. Der Invertinzeitwert betrug vorher 290, nach der Behandlung 312; auch enthielt der gebildete Saft 8 Proz. vom Invertin Diese vorbehandelte Hefe lieferte unter den üblichen Bedingungen keine Invertinlösung, aber sie erlitt auch keine Autolyse mehr. Nach drei Tagen enthielt der bei Gegenwart von Toluol gebildete Auszug $1^1/_2$ Proz. vom Invertin, $3^1/_2$ Proz. vom Trockengewicht.

3. Durch Einwirkung von 50prozentigem Alkohol.

Nach W. A. Osborne[1]) wird die Hefe vor dem Ausziehen des Invertins durch Chloroformwasser der Einwirkung von Alkohol unterworfen, um die Eiweißkörper zu koagulieren. Unsere Kritik des Verfahrens (I. Abh., A, IV 5b) zeigte, daß die so vorbehandelte Hefe das Invertin viel schwerer freigibt. Es war noch zu beweisen, daß dabei nicht das Invertin leidet, sondern nur die Freilegung gestört wird.

Wir ließen 7 Stunden bei Zimmertemperatur etwa 50 prozentigen Alkohol einwirken, indem wir Preßhefe mit dem gleichen Gewicht 95prozentigen Alkohols vermischten. Die Invertinbestimmung, so wie mit frischer Hefe ausgeführt, ergab danach wohl infolge der Koagulation einen zu niedrigen Wert, immerhin 80 Proz. des ursprünglichen Enzymgehaltes. Aber in 3tägiger Autolyse mit Toluol gingen nur 6 Proz. des Invertins in Lösung.

Bei 45° wirkte der 50prozentige Alkohol auch auf Invertin zerstörend; in $1^1/_2$ Stunden sank der Invertingehalt auf 3—4 Proz.

4. Durch Einwirkung von Essigester.

In der ersten Abhandlung (Kap. A, VIIb) wurde gezeigt, daß die Autolyse der Hefe bei Gegenwart von Essigester nur sehr invertinarme Lösungen liefert. Da bei der Abtötung der Hefe durch Essigester rasch Säure-

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 28, 399 (1899).

Digitized by Google

bildung in der Zelle einsetzt, so entsteht in ihr eine für das freilegende Enzym gefährliche Säurekonzentration. Die Wirkung auf die Freilegung des Invertins ließ sich daher durch Neutralisieren der beim Abtöten auftretenden Säure verhüten.

Unsere weiteren Versuche über die Wirkung des Essigesters bestätigen die Vernichtung des freilegenden Enzyms. Ferner wird der Verlauf der allgemeinen Autolyse nach der Zerstörung desselben, also unter den Bedingungen der Invertinfestlegung, geprüft. Es wird untersucht, mit welchem Erfolg die Autolyse der Hefe, die Auflösung der Proteine und Kohlehydrate, nach der Vorbehandlung mit Essigester vonstatten geht. Um die autolysierenden Enzyme möglichst zu schonen, mußten die gelindesten Bedingungen gesucht werden, unter denen der Essigester das Invertin freilegende Enzym auszuschalten vermag.

Wird die abgepresste Brauereihefe unverdünnt mit Essigester (10—20 Proz. desselben) angeschüttelt, so beginnt nach einigen Sekunden das Erweichen, und es vollzieht sich in etwa 1 Minute die vollständige Verflüssigung der Hefe. In den früheren Versuchen hatten wir dabei die Hefe mit Wasser verdünnt; die Wirkung des Essigesters war dadurch gemildert, so daß immerhin eine nicht geringfügige Invertinmenge bei der Autolyse noch austreten konnte. Nach Verflüssigung der unverdünnten Preßhefe, wie wir nun vorzugsweise arbeiten, belief sich der Anteil des Invertins, der bei der Autolyse löslich wird, zumeist nur auf wenige Prozente, gewöhnlich weniger als schon in den bei der Verflüssigung austretenden Saft übergeht.

Die Einwirkung des Essigesters auf die Hefe erforderte mehrere Stunden. Zunächst versuchten wir den Essigester bei Zimmertemperatur nur eine halbe Stunde einwirken zu lassen. Die Hefe wurde in der Zentrifuge vom Verflüssigungssaft getrennt, gewaschen und mit dem doppelten Gewicht Wasser und 10 Proz. Toluol

Digitized by Google

3 Tage der Autolyse überlassen. Der Verflüssigungssaft enthielt 7, die Autolysenflüssigkeit noch 30 Proz. vom Invertin der Hefe.

Diesen Versuch wiederholten wir mit 7 Stunden dauernder Einwirkung des Essigesters. Die Autolyse unter denselben Versuchsbedingungen ergab jetzt nur 4 Proz. von gelöstem Invertin; dabei waren aber auch nur 18 Proz. von der Trockensubstanz der Hefe ausgetreten. Die Autolyse war also stark gehemmt. Der Hefeauszug war arm an Eiweißderivaten und sehr arm an Kohlehydraten, Hefegummi war nicht nachzuweisen, auch war die Reduktion von Fehlingscher Lösung nach Kochen mit Mineralsäure sehr gering.

In der Wärme leidet das freilegende Enzym viel rascher. Allein die Temperatur von 37° darf nicht überschritten werden, da sonst auch das Invertin unter den Bedingungen der Hefeabtötung angegriffen wird. In vergleichenden Versuchen wurden je 50 g Hefe mit 10 ccm Essigester vermischt, nachdem man beide auf die Versuchstemperatur a) 45°, b) $39^1/_2$°, c) 37° angewärmt hatte. Dann hielten wir die Temperatur noch einige Zeit konstant, bei a) $^3/_4$ Stde., b) 1 Stde., c) 3 Stdn. Während bei 45° 90 Proz. vom Invertin wahrscheinlich durch die beim Abtöten auftretende Säure vernichtet war, betrug der Verlust bei $39^1/_2$° nur 25 Proz. und bei 37° blieb der Invertingehalt unverändert.

Die bei 37° während $1^1/_2$ Stunden mit Essigester behandelte Hefe gab bei der Autolyse unter Toluolzusatz Auszüge, 3—4 Proz. vom Invertin enthaltend, mit noch weniger Trockensubstanz als die in der Kälte vorbehandelte Hefe. Die autolysierenden Enzyme sind auch bei der abgekürzten Einwirkung des Essigesters nicht geschont geblieben. Der bei 37° gebildete Verflüssigungssaft enthielt 6—8 Proz. des Invertins und 22—28 Proz. des Trockengewichts der Hefe, so daß im ganzen 33—36 Proz. der Hefesubstanz löslich wurden.

Wenn durch die Behandlung mit Essigester unter

Digitized by Google

Schonung des Invertins die an seiner Freilegung und an der allgemeinen Autolyse beteiligten Enzyme angegriffen werden, so können zugleich feine Veränderungen im Zustand des Invertins auftreten, die sich bei gründlichem Zerreiben der Hefe und Ausziehen mit Wasser zeigen. Wie oben die Beispiele der Tabelle 1 erkennen ließen, wird bei stundenlangem Zerreiben der mit Essigester behandelten Hefe mit Sand das Invertin in seiner ganzen Menge wasserlöslich. Nur ein Bruchteil der Invertinmenge wird aber unter gleichen Bedingungen wasserlöslich, wenn die Einwirkung des Essigesters in der Wärme stattgefunden hat. Hier spielt eine sekundäre Erscheinung, welche die Lösbarkeit des Invertins vermindert, eine Rolle. Diese besondere Festlegung des Invertins scheint auf einem Adsorptionsvorgang zu beruhen. Wenn nämlich die mit Essigester in der Wärme behandelte Hefe, die nach dem Zerreiben nur wenig Invertin abzugeben vermag, entweder zusammen mit dem bei der Hefeverflüssigung ausgeschiedenen Saft zerrieben — dies ist in Beispiel 3 der Tabelle 1 der Fall, indem dort der Verflüssigungssaft gar nicht abgetrennt wird — oder aber nach dem Zerreiben unter Zusatz des Saftes extrahiert wird, so geht wieder viel mehr Invertin in Lösung. Dieser Einfluß des Verflüssigungssaftes ist keine enzymatische Wirkung; er kommt auch der gekochten Flüssigkeit und sogar der Asche zu, die überwiegend aus Alkaliphosphaten besteht. Die Wirkung dieses Verflüssigungssaftes läßt sich daher durch Anwendung von Dikaliumphosphat ersetzen. Die gründlich zerriebene, das Invertin nur zum kleinen Teil an Wasser abgebende Hefe läßt bei Zusatz von sekundärem Kaliumphosphat sofort einen großen Teil des Invertins in Lösung gehen. Der Zusatz des Elektrolyten bewirkt hier die Elution ähnlich wie bei den Adsorbaten von Invertin in Aluminiumhydroxyd oder Kaolin. Diese Erscheinung wird nicht beeinflußt, wenn nach der Behandlung mit Essigester die im folgenden beschriebene pankreatische

Digitized by Google

Hydrolyse und Beseitigung der Eiweißkörper stattgefunden hat. Auch dann ergibt der Zerreibungsversuch eine Fixierung des Invertins, die vom Verflüssigungssaft oder einfacher von Kaliumphosphat aufgehoben wird.

Nach 40 Stunden langem Behandeln mit Essigester bei 20° gab die Hefe (Beispiel 2 der Tabelle 1) bei stundenlangem Zerreiben 109 Proz. vom ursprünglichen Invertin an Wasser ab; 8 Proz. davon waren im Verflüssigungssaft enthalten. Wir trennten diesen von einer Probe der mit Essigester behandelten Hefe ab und zerrieben sie in derselben Weise. Auch dann waren 84 Proz. des Invertins wasserlöslich.

Abweichend war das Verhalten der mit Essigester verflüssigten und dann 5 Stdn. auf 46° erwärmten Hefe (Beispiel 3 der Tabelle 1). Während beim Verreiben ohne Abtrennung des Verflüssigungssaftes 91 Proz. des Invertins löslich wurden, gingen nach Abtrennen desselben Saftes und ebenso gründlichem Verreiben beim Ausziehen mit reinem Wasser nur 34 Proz. des Invertins in Lösung.

In zwei anderen Beispielen erwärmten wir die Hefe nach der Verflüssigung durch Essigester auf 45°, a) $1\frac{1}{2}$, b) $3\frac{1}{2}$ Stdn. Dann wurde die vom Verflüssigungssaft getrennte und ausgewaschene Hefe $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden mit der doppelten Menge Seesand zerrieben und mit Wasser ausgezogen. Die Lösungen enthielten nur a) 46, b) 23 Proz. des ursprünglichen Invertins.

In einigen dieser Versuche wurde zwischen die Abtötung durch Essigester und das Zerreiben die Behandlung der Hefe mit Trypsin eingeschaltet. Wir verflüssigten z. B. 1 kg Preßhefe in der Kälte mit Essigester und erwärmten damit 3 Stunden auf 40—43°. Nach Abtrennung des Verflüssigungssaftes in der Zentrifuge setzten wir die Hefe mit Trypsin und Natriumacetat 5 Tage unter Rühren bei 30° an und trennten sie danach von dem gebildeten Auszug. Die Heferückstände enthielten noch 70 Proz. vom ursprünglichen Invertin. Davon gingen beim Zerreiben (1 Teil Hefe, 2 Teile Seesand, $1\frac{1}{2}$ Stdn.) und Ausziehen mit Wasser während einer halben Stunde 29, 30, 27 Proz. in Lösung. In Parallelversuchen wurden die Heferückstände zusammen mit der entsprechenden Menge des Verflüssigungssaftes oder mit der Hälfte davon zerrieben und mit Wasser ausgezogen oder für sich allein zerrieben und mit Wasser unter Zusatz des Verflüssigungssaftes ausgezogen. Nunmehr betrug die Ausbeute an gelöstem Invertin 80, 100, 100, 100 Proz. In einem weiteren Versuche wurde der Verflüssigungssaft 15 Min. gekocht. Beim Verreiben zugefügt, bewirkte er, daß die Menge des in Lösung gehenden Invertins wieder 92 Proz. erreichte. Der Verflüssigungssaft wurde eingedampft und verascht, die mit etwas Wasser auf-

Digitized by Google

genommene Asche beim Zerreiben der Heferückstände zugesetzt. Darauf wurden 70 Proz. des Invertins löslich und ebenfalls 70 Proz., als wir statt der Asche 0,5 g K_2HPO_4 mit 0,05 g $MgSO_4 . 7 H_2O$ zu 25 g Heferückständen (Trockengewicht 6 g) sei es beim Zerreiben oder nach demselben beim Ausziehen mit Wasser zufügten.

III. Einwirkung proteolytischer Enzyme nach Zerstörung des Invertin freilegenden Enzyms.

Unter verschiedenen Bedingungen des Abtötens der Hefe geht zugleich mit dem Invertin freilegenden Enzym die Endotryptase der Hefe zugrunde. Es könnte also sein, daß die enzymatische Freilegung des Invertins ein proteolytischer Vorgang wäre. Um dies zu prüfen, ließen wir auf die z. B. mit Essigester abgetötete Hefe proteolytische Enzyme einwirken, Pepsin und Trypsin. Es gelang nicht, auf diese Weise das Invertin freilegende Enzym zu ersetzen und das Invertin zugleich mit der großen Menge von Proteinsubstanzen der Hefe in Lösung überzuführen. Nur unter gewissen Bedingungen wurde bei weitgehender Entfernung der Eiweißkörper durch Abbau ein Teil des Invertins langsam frei und löslich. Wie bei den Zerreibungsversuchen ein Unterschied zwischen den bei niedriger und höherer Temperatur mit Essigester abgetöteten Hefen zutage getreten ist, der auf einen in der Wärme erfolgenden sekundären Vorgang besonderer Festlegung des Invertins hindeutete, so widersteht auch je nach den Umständen der Vorbehandlung mit Essigester das Invertin der Auflösung in verschiedenem Maße. Die kalt mit Essigester vorbehandelte Hefe gibt bei der Behandlung mit dem (übrigens diastasehaltigen) Pankreasenzym Invertin in Lösung, die warm vorbehandelte Hefe aber nicht.

Der Schutz, den das Invertin in der Hefezelle genießt, wird also nicht oder nur untergeordnet durch Proteine bewirkt. Nach diesem Ergebnis war es möglich, in anderer Richtung den enzymatischen Abbau der Eiweißkörper auszunützen, nämlich um die Hefe unter Hinter-

Digitized by Google

lassung des Invertins von einem möglichst großen Teil ihrer Inhaltsstoffe, namentlich aus der Proteingruppe, zu befreien, so daß sie dann ein besonders günstiges Ausgangsmaterial für die Darstellung von Invertin bieten sollte. Nachdem von der Hefe schon 23—28 Proz. der Trockensubstanz in den Verflüssigungssaft ausgetreten waren, sind bis zu weiteren 50 Proz. des ursprünglichen Trockengewichtes bei der Proteolyse weggelöst worden, also im ganzen etwa $^3/_4$ der Trockensubstanz zusammen mit nur 10—15 Proz. vom Invertin.

Für diese Versuche diente ein Pepsinpräparat von E. Merck, von dem 1 Tl. nach der im Handel üblichen Bezeichnung „10000 Tle. Eiweiß verdaut" und als Trypsin ein Pankreaspräparat, das wir der Freundlichkeit des Herrn Dr. Ch. Hollander in der Röhm & Haas Co., Bristol, Penna (U. S. A.) verdanken; es enthielt neben viel Trypsin u. a. auch etwas Diastase.

Die mit Essigester behandelte Hefe trennten wir vom Verflüssigungssafte ab und ließen darauf im Thermostaten von 30° bei Gegenwart von Toluol unter Rühren 3—6 Tage lang proteolytisches Enzym einwirken und zwar 1 Proz. Enzympräparat, bezogen auf die angewandte Preßhefe, Trypsin unter Zusatz von Natriumacetat, Pepsin ohne Zusatz. Durch die Entleerung werden die Hefezellen so leicht, daß sie sich in vielen Fällen nicht mehr mit der Zentrifuge sedimentieren lassen; sie wurden abfiltriert und gewaschen. In diesen Heferückständen gelingt es so wie in frischen oder mit Essigester abgetöteten Hefen ohne Zerkleinerung das Invertin quantitativ zu bestimmen.

Nach der Vorbehandlung mit Essigester bei gewöhnlicher Temperatur (Tabelle 2) wird durch Einwirkung von Pepsin bis zu einem Drittel, von Pankreasenzym bis zu zwei Dritteln des Invertins in Lösung gebracht. Hingegen hält die mit Essigester erwärmte Hefe (Tabelle 3) das Invertin in allen Fällen zum größten Teil zurück.

Die durch Trypsinwirkung entstandenen Auszüge

Digitized by Google

gaben weder mit Salpetersäure, noch beim Kochen Ausflockung, mit Ferrocyanat keine Fällung, keine Biuretreaktion, aber sie zeigten sehr starke Millonsche Reaktion, Fällung mit Bleiacetat und Auflösung von Kupferhydroxyd. An Kohlehydraten waren sie sehr arm, mit Fehlingscher Lösung trat unmittelbar eine geringe Reduktion ein, Hefegummi war nicht nachzuweisen.

Tabelle 2.

Auflösung von Invertin und Trockensubstanz aus *kalt* mit Essigester behandelter Hefe.

Nr.	Vorbehandlung	Proteolyse	Gelöste Trockensubstanz Proz.	Gelöst. Invertin Proz. bez. auf die frische Hefe	Gelöst. Invertin Proz. bezogen auf das am Ende bestimmte
1	16 St.	5 Tage mit Trypsin	48	71	132
2a	40 St.	3 „ „ „	—	41	50
		5 „ „ „	—	50	65
2b	40 St.	5 „ „ Pepsin	45	10	12
3	16 St.	14 „ „ „	—	—	14
		17 „ „ „	—	—	17
		22 „ „ „	—	—	26

Tabelle 3.

Auflösung von Invertin und Trockensubstanz aus *warm* mit Essigester behandelter Hefe.

Nr.	Vorbehandlung	Proteolyse	Gelöste Trockensubstanz Proz.	Gelöst. Invertin Proz. bez. auf die frische Hefe	Gelöst. Invertin Proz. bezogen auf das am Ende bestimmte
1	3 St. 41° nach Verflüss. bei 20°	5 Tage mit Trypsin	36	3	4
2a	3 St. 42° nach Verflüss. bei 20°	6 „ „ „	56	6	12
2b	ebenso	9 „ „ Pepsin	49	8	11
3	3 St. 36°	5 „ „ Trypsin	43	5	7
4	3 St. 37°	5 „ „ „	50	9	10

Digitized by Google

IV. Freilegung des Invertins durch Diastase.

Nach der Entleerung durch Pepsin oder Trypsin gibt die Hefe bei der Einwirkung von Malzdiastase das Invertin frei, während zugleich eine bedeutende Menge von Hefegummi in Lösung geht.

Ebenso wirkt die Tannase[1]), das aus Aspergillus niger durch toluolhaltiges Wasser ausgezogene Enzympräparat, von dem uns Herr Prof. K. Freudenberg freundlichst eine Probe zur Verfügung stellte. Aus 25 g entleerter Hefe (6 g Trockengewicht) entstand mit 0,1 g Tannase in 5 Tagen bei 30° eine Lösung, die vom Invertin der angewandten vorbehandelten Hefe 57 Proz. enthielt, während der übrige Teil des Invertins noch in den Heferückständen quantitativ erhalten war. In dem Auszuge, der an Trockensubstanz 22 Proz. vom Gewicht der vorbehandelten Hefe enthielt, begleitete viel reduzierender Zucker das Invertin.

Dieses Ergebnis wurde durch Anwendung von Diastase noch übertroffen. Wir verdankten die diastatischen Malzextrakte, mit denen wir arbeiteten, der Diamalt-Aktien-Gesellschaft in München, deren Direktor, Herrn L. Graf wir für die Überlassung der Präparate verbunden sind. Von dem syrupösen Diastasepräparat, das nach Vergärung mit Bierhefe und Eindunsten etwa ein Zehntel seines Gewichts als Trockenrückstand lieferte, ließen wir 1 g, in 100 ccm Wasser gelöst, bei 30° auf je 25 g der feuchten, zuerst mit Essigester in der Wärme, dann mit Pepsin oder Trypsin vorbehandelten Hefe einwirken. Das Volumen der Flüssigkeit, die mit Toluol überschichtet und gerührt oder häufig bewegt wurde, hielten wir konstant und ermittelten durch Entnahme von Proben und quantitative Bestimmung den Gang der Auflösung des Invertins. Die Diastase erlitt Abschwächung und Zer-

[1]) A. Fernbach, Compt. rend. 131, 1214 (1900); H. Pottevin, ebenda 131, 1215 (1900); K. Freudenberg, Ber. d. d. chem. Ges. 52, 177 (1919).

Digitized by Google

störung während des Versuches. Bei der Isolierung des Invertins in größerem Maßstab wurde nach einigen Tagen von neuem Diastase zugefügt. Am Ende der Versuche, nach 5—9 Tagen, waren die Heferückstände leichter als Wasser; die Filtrate waren wenig gefärbt, sie enthielten nach Abzug des Diastasetrockengewichts ungefähr ein Drittel der Trockensubstanz der angewandten vorbehandelten Hefe, also ein Zehntel von derjenigen der frischen Hefe. Das Invertin war, wie die Beispiele der Tabelle 4 zeigen, zum großen Teil oder ganz in Lösung gegangen, wobei allerdings in einigen Fällen, besonders Versuch 3, erheblicher Invertinverlust eingetreten war. Die auf den Trockenrückstand bezogenen Zeitwerte der Auszüge waren 50 bis 80 gegenüber den Zeitwerten 160 bis 206 unserer durch Autolyse gewonnenen Hefeauszüge, besaßen also dreimal größeren Reinheitsgrad. Die Invertinlösungen waren reich an Hefegummi und sehr arm an Eiweißstoffen, sie gaben nur ganz geringe Millonsche Reaktion.

Tabelle 4.

Auflösung des Invertins mit Diastase aus proteolytisch entleerter Hefe.

Nummer	Trockengewicht d. angew. vorbeh. Hefe	Trockengew. des diastat. Auszugs		M.Z.Q. d. angew. entleerten Hefe	M.Z.Q. d. diastat. Auszugs	Gelöst. Invertin Proz.
		g	Proz.			
1 (s. Nr. 1 d. Tab. 3)	6,12	2,4	40	0,31	0,22	70
2 (s. Nr. 3 d. Tab. 2)	—	—	—	2,96	2,13	72
3 (s. Nr. 3 d. Tab. 3)	810	211	26	114	65	57
4 (s. Nr. 4 d. Tab. 3)	600	196	33	106	85	80

Digitized by Google

B. Invertin aus der fraktionierten Auflösung der Hefe.

I. Darstellung durch proteolytische und diastatische Einwirkung der Hefe.

Vorbehandlung mit Essigester. Die Ausschaltung des Invertin freilegenden Enzyms geschah durch Einwirkung von Essigester in der Wärme. Wir verarbeiteten (4. I. 21) 10 kg gewaschene Hefe der Löwenbrauerei (Trockengewicht 2,44 kg), deren Invertinzeitwert 290 betrug. Die Hefe wurde über Nacht im Brutschrank (34°) in drei Filtrierstutzen angewärmt. Dann senkten wir diese in drei große Wasserbäder ein, deren Temperatur zwischen 37 und 39° gehalten wurde, und verrührten die Hefe mit $2^1/_2$ Liter auf 37° vorgewärmtem Essigester. Die rasch verflüssigte Hefe hielten wir 3 Stunden bei 37° und ließen sie über Nacht abkühlen. Dann wurde in einer Überlaufzentrifuge die sich schwer absetzende Hefe vom Verflüssigungssaft getrennt und gewaschen. Der Verflüssigungssaft enthielt nach seinem Zeitwert 1700 vom Invertin der angewandten Hefe 17 Proz., und zwar so viel, weil bei dem langsamen Anwärmen der Hefe die enzymatische Freilegung in beträchtlichem Maße zur Wirkung gelangt war. Von der Trockensubstanz der Hefe waren 24 Proz., nämlich 580 g, ausgetreten (Anhang Nr. 3).

In einem anderen Beispiel (21. I.) mit 10 kg Hefe (Trockengewicht 2,10 kg) vom Invertinzeitwert 218 kürzten wir das Anwärmen der Hefe auf 3 Stunden ab; infolgedessen gingen nur 5,8 Proz. des Invertins mit dem Freilegungssaft (Zeitwert 3760) verloren, der 470 g, d. i. $22^1/_2$ Proz. von der Hefesubstanz weggelöst hatte (Anhang Nr. 9).

Proteolyse. Die abgetötete Hefe verteilten wir mit 10 Liter Wasser unter Zusatz von Toluol und von 300 g kryst. Natriumacetat auf zwei Pulverflaschen und erwärmten mit 100 g des oben erwähnten Pankreaspräparates fünf Tage lang im Brutschrank auf 30 bis 34°. Nach der

Digitized by Google

Essigesterbehandlung fanden wir noch 83 Proz. vom ursprünglichen Invertin in der Hefe, am Ende der Trypsineinwirkung noch 68 Proz., während 7 Proz. beim Eiweißabbau in die Lösung übergegangen waren. Der Trockenrückstand derselben (ohne Diastase und Natriumacetat) betrug 1050 g, entsprechend 43 Proz. von dem der frischen Hefe, so daß im ganzen 67 Proz. der Inhaltsstoffe entleert waren (Anhang Nr. 4).

Die entleerte Hefe wurde in der Klärzentrifuge von dem proteolytischen Auszug wieder abgetrennt und wiederholt gewaschen.

Im zweiten Versuche wies die entleerte Hefe noch 85 Proz. vom Invertin des Ausgangsmaterials auf, während 9 Proz. beim Eiweißabbau ausgetreten waren. Die tryptische Entleerung der Hefe hatte 1040 g Trockensubstanz beseitigt, d. i. 50 Proz. von derjenigen der Hefe, wozu noch die 22½ Proz. des Verflüssigungssaftes zu rechnen sind (Anhang Nr. 10).

Diastatische Freilegung. Zur Auflösung des Invertins diente ein diastatischer Malzextrakt, den wir entsprechend dem Verfahren, das S. Fränkel und M. Hamburg[1]) und E. Przibram[2]) zur Reinigung der Diastase angaben, zunächst von gärfähigem Zucker befreiten. Zu diesem Zwecke ließen wir die Lösung von 100 g Diastasepräparat in 1½ Liter Wasser mit 50 g Bierhefe 2 Tage bei 10 bis 12° gären und unter Zusatz von 20 g gefälltem Calciumcarbonat noch einen halben Tag bei 25°. Dabei erlitt das Enzym keine starke Abschwächung; 0,5 ccm bewirkten z. B. bei Zimmertemperatur in 5 ccm 0,5prozentiger Stärkelösung Rotfärbung in 9 Minuten (gegenüber 7 Minuten vor der Gärung). Nach Beendigung der Gärung wurde die Lösung durch Einengen im Vakuum von Alkohol befreit. Mit dieser Diastase versetzten wir die Suspension (17 Liter) der Heferückstände nach der Trypsinbehandlung und hielten unter häufigem Schütteln und bei Gegenwart von

[1]) Hofm. Beitr. z. chem. Physiol. u. Path. 8, 389 (1906).

[2]) Biochem. Zeitschr. 44, 293 (1912).

Digitized by Google

Toluol die Temperatur 6 Tage auf 30°. In dieser Zeit verschwand die Diastase, während erst 40 Proz. der erwarteten Invertinmenge gelöst waren. Darauf fügten wir eine weitere Menge der Diastase hinzu, 40 g des Präparates, die wir durch Dialyse statt durch Vergärung von beigemengtem Zucker befreit hatten. In zwei weiteren Tagen stieg das gelöste Invertin auf 54, in einem dritten Tag auf 57 Proz. des nach der Proteolyse noch vorhandenen an. Es zeigte sich nun, daß auch die Hefe-rückstände kein Invertin mehr enthielten, daß also das vorhandene Invertin ganz in Lösung gegangen war. So traten manchmal und unregelmäßig während der langen Einwirkung von Pankreasenzym und nach derselben und bei der Behandlung mit Diastase kleinere und größere Verluste an Invertin ein, die noch nicht erklärt werden können.

In dem invertinhaltigen Auszug, der von den Hefe-rückständen abfiltriert war, konnte man keine Diastase mehr nachweisen. Die schwachgelbe Lösung, $17^1/_2$ Liter, enthielt 211 g Trockensubstanz, entsprechend 9 Proz. vom Trockengewicht der frischen Hefe und 32 Proz. von ihrem Invertin (M.Z.Q. 53,6 gegenüber 167 von frischer Hefe). Der Invertinzeitwert des Auszugs, auf Trockensubstanz bezogen, betrug 78 (Anhang Nr. 5).

Die Lösung enthielt nach dem schönen und reichlichen Niederschlag mit Fehlingscher Lösung viel Hefegummi und etwas reduzierenden Zucker. Andererseits gab sie weder mit Ferrocyankalium und Essigsäure, noch mit Bleiacetat eine Fällung und mit Millonschem Reagens nur schwache Rotfärbung.

In dem zweiten Beispiel brachte die achttägige Einwirkung der Diastase 80 Proz. des noch vorhandenen Invertins in Lösung und 68 Proz. (d. i. 37 Proz., bezogen auf die frische Hefe) waren im Filtrat von den Heferesten noch enthalten. Der Auszug enthielt 196 g Trockensubstanz und hatte, auf diese bezogen, den Zeitwert 55 (Anhang Nr. 11).

Digitized by Google

II. Reinigung nach dem Adsorptionsverfahren.

Die Untersuchung hat ergeben, daß auf die neuen Invertinlösungen, die in ihrer Zusammensetzung von den durch Autolyse gewonnenen Hefeauszügen wesentlich abweichen, die vor kurzem beschriebenen Methoden der Adsorption mit Aluminiumhydroxyd und mit Kaolin zur Steigerung des Reinheitsgrades anwendbar sind. Auch hier ist die Annahme der bei Bildung und Zerlegung der Adsorbate wirkenden Koadsorbentien und Koeluentien, womit sich in der I. Abhandlung die verwickelten und widerspruchsvollen Verhältnisse beim Eluieren des Enzyms erklären ließen, nicht zu entbehren. Während gewöhnlich die Adsorbate des Invertins in Aluminiumhydroxyd mit sehr verdünntem Ammoniak leicht zerlegt werden und auf diese Weise auch die Präparate der neuen Darstellung nach der ersten Adsorption glatt in Freiheit gesetzt werden, läßt sich das durch wiederholte Adsorptionsvornahmen gereinigte Präparat aus dem Tonerdeadsorbat gar nicht mehr durch Ammoniak isolieren. Es fehlt also jetzt an Koeluentien, die im Gang der Reinigung abgetrennt worden sind. Ohne ihre Mitwirkung scheint Ammoniak das Invertin nicht aus dem Adsorbate freizumachen. Eigentümlich ist den mit Diastase dargestellten Invertinlösungen ihr großer Gehalt an Hefegummi. Daher ist hier die Methode der Trennung des Invertins vom Hefegummi durch Kaolinadsorption, zu der die erste Arbeit geführt hat, besonders wichtig. Der Hefegummi, der bei dieser Adsorption in der Mutterlauge zurückbleibt, wird gewöhnlich mit einem Male abgetrennt, allerdings diesmal, wo seine Menge so bedeutend ist, nur zum größten Teile, nicht vollständig. Daher ergibt sich für solche Fälle die Notwendigkeit, die Adsorption mit Kaolin zu wiederholen.

Vorreinigung mit Kaolin. Die Klärung mit Kaolin, die gewöhnlich zur Entfernung von Eiweiß angewandt wird, ist auch hier von Nutzen. Die Millonsche Reaktion wird zum Verschwinden gebracht und die Xanthoprotein-

Digitized by Google

probe erscheint danach abgeschwächt. Das Invertin wird in dem gegebenen Reinheitsgrad noch nicht von Kaolin adsorbiert, wenigstens aus rein wäßriger Lösung; daher verläuft diese Vorbehandlung ohne Verlust.

Das erste Präparat, 17 Liter (M.Z.Q. 52,3), wurde mit 1,7 kg Kaolin verrührt und über Nacht stehen gelassen. Der Zeitwert der Lösung, auf Trockengewicht bezogen, verbesserte sich von 78 auf 72. Das Kaolin blieb milchig verteilt und war schwierig filtrierbar; 14 Liter Filtrat ergaben noch M.Z.Q. = 44,5.

Adsorption mit Aluminiumhydroxyd. In der mit Kaolin gereinigten Lösung war das Invertin auf Zusatz von 40 Proz. Aceton noch genügend beständig (während 7 Stunden zeigte eine Probe keine Abnahme), so daß die Adsorption unter den in der I. Abh., C II 1 angegebenen Bedingungen ausgeführt werden konnte. Wir versetzten das Filtrat vom Kaolin mit 5,6 Liter Aceton und behandelten es mit 83 g Aluminiumhydroxyd, d. i. $^4/_5$ der zur vollständigen Adsorption nötigen Menge. Das in der Zentrifuge abgetrennte und einmal gewaschene Adsorbat wurde in 3 Liter Wasser verteilt und durch Zusatz von 30 ccm 10prozentigem Ammoniak zerlegt. Die Elution lieferte beim Einengen im Vakuum auf 100 ccm und Fällen bei 0° mit dem gleichen Volumen Aceton das Invertin in guter Ausbeute (M.Z.Q. 29, d. i. 65 Proz. von dem der geklärten Lösung), aber in noch sehr verdünntem Zustand: 20,4 g vom Zeitwert 14, ein Präparat, das zum größten Teil aus Hefegummi bestand. In der Mutterlauge der Acetonfällung waren nur 2,3 g Substanz zurückgeblieben. Bei Wiederholung des Versuches konnte daher die Fällung mit Aceton unterbleiben; der Zeitwert des zweiten Präparates, 7,3, ergab sich dann aus dem Trockengewicht einer Probe (Anh. Nr. 6).

Adsorption mit Kaolin. Das Präparat vom Zeitwert 14, 19 g, schlämmte man mit 1 Liter Wasser unter Zusatz von 20 ccm 2n-Essigsäure an und erzielte mit 159 g Kaolin fast vollständige Adsorption. Das Adsorbat wurde zur

Digitized by Google

Zerlegung in 1,8 Liter Wasser bis zur alkalischen Reaktion mit 2n-Soda versetzt, wovon 15 ccm erforderlich waren. Nach dem Einengen, der Dialyse, die mit einem Verlust von fast 30 Proz. verlief, und dem Abdunsten bestand die Ausbeute (M.Z.Q. 14,1) in 0,97 g Invertin vom Zeitwert 1,7 und (aus einer zweiten Elution) 0,38 g vom Zeitwert 2,8 (Anhang Nr. 7).

Wiederholte Adsorption mit Aluminiumhydroxyd. Die Hauptmenge des Präparates (M.Z.Q. 11,7) absorbierten wir erneut mit Tonerde und zwar nun mit Rücksicht auf die gesteigerte Empfindlichkeit des reineren Präparates aus acetonfreier Lösung. Diese nochmalige Adsorption erforderte 15,7 g Aluminiumhydroxyd, d. i. viel weniger als beim ersten Male unter gleichen Bedingungen nötig gewesen wäre, andererseits war das Adsorbat viel schwerer zerlegbar. Wir erzielten die Elution (M.Z.Q. 6,3) mit 1prozentigem Diammonphosphat und gewannen nach dem Einengen und dreitägiger Dialyse gegen fließendes destilliertes Wasser 0,396 g Invertin vom Zeitwert **1,43** (M.Z.Q. 5,5) (Anhang Nr. 8).

Im zweiten Beispiel erforderten 1,236 g aus Kaolinadsorbat isoliertes Invertin vom Zeitwert 2,33 zur wiederholten Adsorption sogar nur 7,9 g Aluminiumhydroxyd. Das gleichfalls mit Ammonphosphat mit einer Ausbeute von 83 Proz. eluierte Präparat wies den Zeitwert **1,0** auf (Anhang Nr. 12).

III. Zur Beschreibung des Invertins.

Die neuen Invertinpräparate sind in Wasser leicht und farblos oder fast farblos löslich und hinterlassen nur eine Spur von unlöslichem Rückstand. Bei trocknem Erhitzen zersetzen sie sich unter schwachem Aufblähen und geringer Entwicklung von Dämpfen; bei stärkerem Erhitzen geben die Dämpfe eine sehr schwache, nichts sagende Pyrrolreaktion. Beim Erhitzen mit Kalilauge bräunen die Dämpfe sofort Curcumapapier; dann wird nochmals bei völligem Einkochen zur Schmelze reichlich Ammoniak entwickelt.

Digitized by Google

Diese Präpärate geben nicht die mindeste Reaktion von Eiweiß und seinen Abbauprodukten. Also die Koagulierungs- und Fällungsproben und die Biuret- sowie die Millonsche Reaktion sind völlig negativ. Es bleibt nur stets eine an die Xanthoproteinprobe erinnernde Reaktion bestehen: nämlich beim Erhitzen mit Salpetersäure bleibt die Lösung zwar ganz farblos, sie gibt aber dann beim Alkalischmachen einen rein gelben Farbton.

Die einzige Verunreinigung, die dem mit Diastase isolierten Invertin durch die Adsorbate hindurch folgte und in den Präparaten noch nachgewiesen werden kann, ist Hefegummi. Daher fällt die Probe von Molisch positiv aus, mit Fehlingscher Lösung entsteht ein wenig Niederschlag, beim Erhitzen mit 20prozentiger Salzsäure wird reduzierender Zucker gebildet. Allein andere, schon in der ersten Abhandlung beschriebene Präparate, sind völlig frei von Hefegummi und von Pentosen, überhaupt von Kohlehydrat.

Die Fällungsmittel, mit denen die früheren Präparate zum Teil noch schwache Ausflockungen geliefert hatten, z. B. die Reagentien für Alkaloide und Purine, geben mit der $^1/_2$prozentigen Lösung keine Niederschläge, also Tannin, Phosphorwolframsäure, Quecksilberchlorid, Uranylacetat, ammoniakalische Silberlösung, Bleiacetat, sogar basisches Bleiacetat.

Die chemische Eigenart des Enzyms ließ sich nicht mit einfachen bekannten Mitteln aufdecken.

Einige Bemerkungen über die Zusammensetzung des Invertins seien mit dem besonderen Vorbehalt angeführt, daß sie nur die Präparate kennzeichnen, deren Reinigung nicht beendet ist.

Das Invertin, wie es bisher erhalten wurde, hinterläßt bedeutenden Glührückstand. Er beträgt z. B. 7,0 und 12,0 Proz. bei den neuen Präparaten von den Zeitwerten 1,0 und 1,4, während die in der I. Abhandlung beschriebenen Präparate von den Zeitwerten 0,73 und 0,86 sogar 44,8 und 21,6 Proz. Asche liefern. Indessen gelang

Digitized by Google

es, aus den durch Autolyse dargestellten Hefeauszügen durch die Tonerde- und Kaolinadsorbate auch ascheärmere Präparate zu gewinnen, z. B. eines vom Zeitwert 1,0 mit 3 Proz. Glührückstand.

Das letztere enthält 5,2 Proz. Stickstoff. Das neue Präparat vom Zeitwert 1,4, das noch hefegummihaltig ist, enthält nur 4,0 Proz. N und, auf aschefreie Substanz berechnet, 41,7 C und 7,1 H, während das durch den Zeitwert 1,0 gekennzeichnete ähnliche Präparat 44,3 C aufweist.

Die Elementaranalyse unserer besten früheren Präparate, auf aschefreie Substanz berechnet, ergibt folgende Werte, die an die Zusammensetzung der Polyosen merkwürdig erinnern:

Präparat vom Zeitwert	0,73	C 44,5,	H 6,4
„ „ „	0,86	C 43,9,	H 6,4.

Alle diese Präparate weisen Phosphor in organischer, gegen Salpeterschwefelsäure recht widerstandsfähiger Bindung auf; es sollen aber erst in einer folgenden Mitteilung über den Phosphor im Invertin nach weiterer Steigerung des Reinheitsgrades quantitative Angaben mitgeteilt werden. Indessen finden wir diese Frage, noch ehe wir unsere Arbeit zum Druck abgeschickt, schon in einer neuen Untersuchung von H. v. Euler und O. Svanberg[1]) behandelt. Der Phosphorgehalt gereinigter Saccharaselösungen erweist sich nach v. Euler und O. Svanberg in zwei Beispielen beinahe proportional der Inversionsfähigkeit. In dialysierten Präparaten, die noch Hefegummi entsprechend einer Hexosenausbeute von 91 Proz. enthalten, werden 0,16 bis 0,19 Proz. P, (neben 1,58 und 1,27 Proz. N) ermittelt, was einem Phosporgehalt von 1,0 bis 1,2 Proz. (neben 9,9 bis 7,9 Proz. N) in hefegummifreien Präparaten entspricht. Diesen Phosphorgehat des Invertins führen v. Euler und Svanberg auf Nucleinsäuregruppen zurück.

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chem. 112, 282 (1921).

Digitized by Google

Anhang.[1])

Nr.	Enzymmaterial	Menge auf 4 g Rohrzucker	Beobachtungszeit	Drehung im 2-d-Rohr	Nulldrehungszeit	Minutenwert	M.Z.Q.
1 a	Hefe, frisch, 25 prozentig .	0,5 g	—	—	106,5	275	—
b	Hefe, zerrieben, nicht filtriert	0,3 g	45	13,42	293	440	—
			109	9,67	340	510	
c	Hefe, zerrieben, filtriert . .	0,3 g	64,5	12,70	350	525	—
			110	10,27	370	554	
2 a	Hefe, frisch, 5 g	0,5 g	53,5	7,37	121	—	0,083
b	100 ccm Hefeauszug . . .	5 ccm	72,5	14,07	570	—	0,035
c	50 ccm zerriebene, abfiltrierte Hefe, 25 ccm Hefeauszug enthaltend	6,25 „	372	3,60	555		
			61	13,60	418	—	0,019
			363	0,50	384		
3 a	Hefe, frisch, 10 kg	0,5 g	47,5	8,35	120	290	167
b	7500 ccm Verflüssigungssaft	2,5 ccm	68	3,80	103	1700	—
4 a	16700 ccm Hefeaufschlämmung, vor der Proteolyse	1,25 „	75	2,40	98	350	138
b	Dieselbe, nach der Proteolyse	1,25 „	80,5	3,45	117	427	114
c	16 Liter proteolyt. Lösung .	2,5 „	61	15,60	810	6150	—
5	17 1/2 Liter Invertinlösung .	5 „	47	3,00	65	—	53,6
6	20,38 g Präparat	0,01 g	54,5	2,17	70	—	29
7 a	0,97 g 1. Präparat	0,0025 g	33	0,30	34	—	11,4
b	0,38 g 2. Präparat	0,005 g	37,5	−2,20	28,2	—	2,7
8 a	870 ccm Elution	1,25 ccm	88	2,00	110	—	6,30
b	0,396 g Präparat	0,00125 g	28	6,85	58,3	—	
			39	3,60	57,4		5,46
9 a	Hefe, frisch, 10 kg . . .	0,5 g	73,5	3,20	104	218	192
b	8,5 Liter Verflüssigungssaft	5 ccm	56	8,90	153	3760	11,1
10 a	13,5 Liter proteolyt. Hefeaufschlämmung	1,25 „	82	−2,30	60	—	180
b	13 Liter proteolyt. filtrierte Lösung	2,5 „	47,5	13,20	288	—	18
11 a	11 Liter diastatische Hefeaufschlämmung	1,25 „	52	4,40	83	—	106
b	Eine Probe von a) filtriert .	1,25 „	52	6,40	103	—	—
c	13,6 Liter Filtrat	2,5 „	50	3,90	76	—	71,5
12 a	1,236 g Präparat aus Kaolin	0,00409 g	48,5	−2,30	37,7	—	10,6
b	910 ccm Elution aus $Al(OH)_3$	1,25 ccm	42,2	6,50	84	—	8,7
c	0,26 g Endpräparat . . .	0,00125 g	17,7	7,65	40,3	—	5
			33,5	1,90	41,3		

[1]) Um den Umfang der Abhandlung einzuschränken, führen wir nur die experimentellen Belege der Hauptversuche an.

Digitized by Google

Weitere Experimentalbeiträge zur Kenntnis der Umlagerung von Hydrazoverbindungen;

von *Paul Jacobson.*

[Mitteilung aus dem Laboratorium des Hofmannhauses.]

(Eingelaufen am 26. Februar 1921.)

Im Anschluß an die Auffindung der „Semidinumlagerung" habe ich seit 1892 mit meinen Schülern und Assistenten eine beträchtliche Zahl von Hydrazoverbindungen auf ihr Verhalten bei der Umlagerung geprüft. Eine Reihe von Mitteilungen[1]), die in den Jahren 1892 bis 1909 erschienen sind, gibt von den erzielten Ergebnissen Kenntnis. Die hier folgende Abhandlung bildet den Abschluß der Untersuchungsreihe; sie gliedert sich in vier Teile:

A. Umlagerung von zweifach parasubstituierten Hydrazoverbindungen (nach Versuchen von D. R. Boyd, M. Freund, H. L. Fulda, F. Heubach, H. Jost, G. Lockemann, A. Loeb, J. Pelzer, Wl. Sachs, H. Tigges und K. Zaar);

B. Nachträge zur Umlagerung von einfach parasubstituierten Hydrazoverbindungen (nach Versuchen von M. Jaenicke und G. Lockemann);

C. Zur Umlagerung der nicht parasubstituierten Hydrazoverbindungen (nach Versuchen von F. Hönigsberger und L. Huber);

D. Versuche, die Hydrazoumlagerung zu verallgemeinern (nach Versuchen von H. Jost, St. Pinkus und P. Schmidt).

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 992 (1892); **26**, 681, 688, 699 (1893); **27**, 2700 (1894); **28**, 2541 (1895); **29**, 2680 (1896); **31**, 890 (1898); **36**, 3841, 3857, 4069, 4086, 4112 (1903). Diese Annalen **287**, 97 (1895); **303**, 290 (1898); 367, 304 (1909); **369**, 1 (1909).

Digitized by Google

Die in ihr beschriebenen Versuche sind schon vor längerer Zeit angestellt worden; aber durch literarische Arbeiten dauernd stark in Anspruch genommen, finde ich erst heute Zeit, sie in zusammenfassender Form mitzuteilen. Teils wurden sie im Heidelberger Chemischen Universitätslaboratorium (1894—1896), teils im I. Chemischen Institut der Universität Berlin (1897 bis 1900), teils im Laboratorium des Hofmannhauses (1903 bis 1909) ausgeführt. Allen Mitarbeitern, die mir halfen, einen Tatsachenbestand herbeizuschaffen, welcher die Vielgestaltigkeit einer der wichtigsten Umlagerungserscheinungen ins Licht stellt, sage ich für ihren Eifer wärmsten Dank.[1])

Vorauszuschicken ist, daß die Hydrazoverbindungen bei vielen Versuchen nicht in isolierter Form zur Umlagerung gelangten, sondern im „Entstehungszustand"; d. h. daß häufig die entsprechende Azoverbindung in saurem Medium gelinder Reduktion unterworfen wurde, wobei sie zunächst in die Hydrazoverbindung übergeführt, diese dann umgelagert wird. Als Agens diente, wie bei den früheren Untersuchungen, fast stets salzsaure Zinnchlorürlösung.

In dieser Abhandlung beschränke ich mich darauf, die Versuche — häufig für nähere Einzelheiten auf die Dissertationen meiner Schüler verweisend — zu beschreiben und die Erwägungen kurz mitzuteilen, die ihre Anstellung veranlaßten. Schlußfolgerungen verschiebe ich auf eine Abhandlung, die im nächsten Heft erscheinen soll. In ihr werde ich die Erfahrungen über die Hydrazoumlagerung nach ihrem heutigen Stand zusammenfassen und zeigen, welche Regeln von größerem Geltungsbereich sich für die von ihr eingeschlagene

---

[1]) Anm. der Schriftleitung: Auf Vorschlag des Verfassers ist wegen Raumersparnis ausnahmsweise von der Wiedergabe der bereits in *gedruckten* Dissertationen angeführten Analysen abgesehen worden.

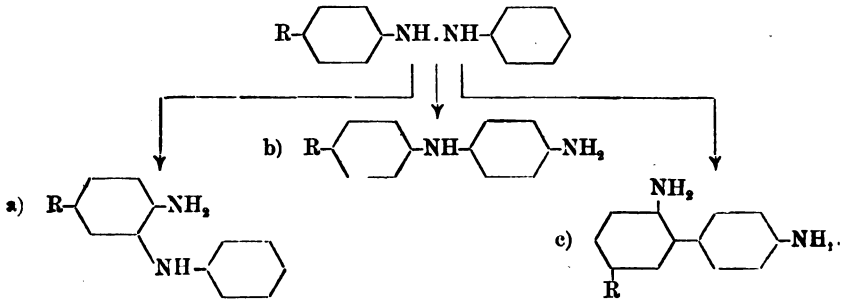
Digitized by Google

Richtung aufstellen lassen. Daran soll sich dann eine Erörterung schließen, welche Möglichkeiten der Deutung für den „Mechanismus“ dieser Umlagerung in Betracht kommen.

A. Umlagerung von zweifach parasubstituierten Hydrazoverbindungen.

1) Die Versuche, welche unter dieser Überschrift — verteilt in zehn Kapitel (Abschn. 3—38) — mitgeteilt werden sollen, schließen sich eng an die früher veröffentlichte Untersuchungsreihe [1]) über die *einfach* parasubstituierten Hydrazokörper an.

Damals war gezeigt worden, daß einfach parasubstituierte Hydrazokörper — insoweit sie einer *Umlagerung ohne Abstoßung von Substituenten* unterliegen — in dreierlei Art sich isomerisieren können:



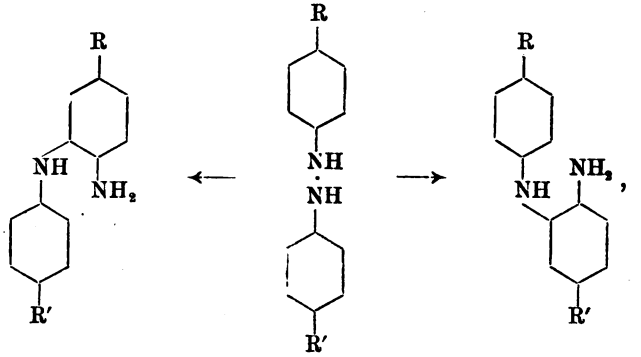
D. h. sie liefern entweder ein *o*-Semidin (a), das durch Platzwechsel zwischen —$NH.C_6H_5$ und dem zur Hydrazogruppe orthoständigen Wasserstoffatom des substituierten Kerns entstanden ist; oder ein *p*-Semidin (b), bei dessen Bildung der Rest —$NH.C_6H_4.R$ seinen Platz mit dem para-Wasserstoff des substituentenfreien Kerns getauscht hat; oder endlich ein Diamin der Diphenylreihe (c) von der Art des Diphenylins, das durch Verknüpfung der Orthostelle des substituierten mit der Parastelle des nicht-

[1]) Diese Annalen **303**, 290 (1898).

Digitized by Google

substituierten Kerns zustande gekommen ist.[1]) Meist spielen sich zwei dieser Vorgänge oder alle drei nebeneinander ab; doch wurden auch Fälle beobachtet, in denen einer von ihnen allein eintritt.

Von jenen drei Vorgängen sind bei *zweifacher Parasubstitution* zwei (b und c) offenbar ausgeschlossen, und es bleibt als möglich nur die Orthosemidinumlagerung (a) übrig, die aber bei Ungleichheit der beiden Parasubstituenten zu zwei isomeren *o*-Semidinen führen könnte:



Tatsächlich wurden nun stets *o*-Semidine erhalten (in 7 Fällen isoliert, in einem Falle nur durch Reaktionen angedeutet). Aber immer konnte nur *ein o*-Semidin isoliert werden, und es wurden auch keine Anzeichen für die Bildung eines Isomeren beobachtet. Es soll nicht behauptet werden, daß die Orthosemidinbildung ausschließlich nach einer Richtung verläuft; denn die Reinigung machte zuweilen Schwierigkeiten, und es erscheint immerhin möglich, daß in Mutterlaugen das isomere *o*-Semidin sich verborgen haben könnte.

Aber jedenfalls ist eine Richtung des Vorgangs — diejenige, welche dem isolierten *o*-Semidin entspricht, —

[1]) Daß diese Diamine die 2,4′-Stellung der Aminogruppen besitzen, also Analoga des Diphenylins sind, wurde damals [diese Annalen **303**, 294 (1898)] nur aus Analogiegründen geschlossen. Inzwischen ist von mir und A. Loeb der Nachweis dafür erbracht worden; vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 4086 ff. (1903).

Digitized by Google

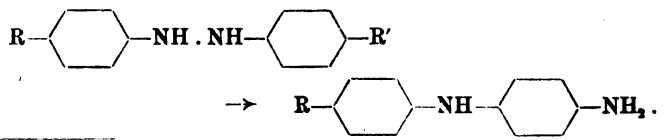
die vorherrschende. Und man kommt daher zu der Frage, welcher von den beiden Parasubstituenten für die vorherrschende Richtung ausschlaggebend ist, d. h. welcher von ihnen das zu ihm metaständige Wasserstoffatom seines Benzolkerns besonders geneigt macht, an ein Stickstoffatom der Hydrazogruppe zu wandern. Dieser wird im folgenden als der *dirigierende Parasubstituent* bezeichnet.

Die Untersuchungen über die Struktur der entstehenden *o*-Semidine haben in jedem einzelnen Falle zu einer sicheren Auswahl zwischen den beiden möglichen Formeln geführt. Es hat sich gezeigt, daß unter den sechs zur Prüfung gelangten Parasubstituenten:

$$Br,\ J,\ O.C_2H_5,\ O.CO.CH_3,\ N(CH_3)_2,\ CH_3$$

das *Äthoxyl am stärksten dirigierend* wirkt, in zweiter Linie aber das *Methyl* (vgl. unten die Tabelle). Auch bei den Untersuchungen über einfach parasubstituierte Hydrazokörper hatte sich das Äthoxyl als derjenige Parasubstituent erwiesen, welcher die Orthosemidinumlagerung besonders begünstigt[1]).

Aber hiermit sind die Erscheinungen nicht erschöpft. Denn wie ich in den früheren Untersuchungen gezeigt habe, erfolgen Umlagerungen auch *mit Abstoßung von Substituenten*[2]). Bei einfacher Parasubstitution war das Ergebnis dann Bildung von Benzidin. Dieses könnte auch bei zweifacher Parasubstitution entstehen, wenn beide Substituenten abgestoßen werden. Doch ist ein solcher Vorgang von mir nicht beobachtet worden. Unterliegt aber nur einer von den beiden Parasubstituenten der Abstoßung, so ist ein *p*-Semidin zu erwarten:



[1]) Vgl. dazu diese Annalen **303**, 296—298 (1898); **369**, 5 (1909).

[2]) Vgl. diese Annalen **303**, 293—294, 296, 298—301 (1898); **369**, 5—6 (1909).

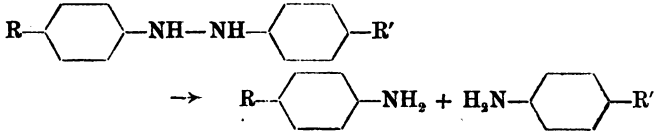
Digitized by Google

Die Versuche haben nun in allen Fällen, wo R′ = O.CO.CH_3 war, das Eintreten dieses Vorgangs erwiesen. Damit ist von neuem bestätigt, daß das Acetoxyl sich durch eine besondere Bereitschaft auszeichnet, bei der Hydrazoumlagerung seinen Platz für anderweitige Beanspruchung zu räumen.

Die folgende Tabelle, deren Einrichtung ohne weiteres verständlich sein wird, faßt die beobachteten Ergebnisse zusammen:

Vorhandene Parasubstituenten		Sonstige vorhandene Substituenten	Umlagerung zu *o*-Semidin ohne Abstoßung; dirigierender Parasubstituent	Umlagerung zu *p*-Semidin unter Abstoßung	Zugehörige Abschnitte dieser Abhandlung
in 4	in 4′				
CH_3	J	O	CH_3	O	3—7
CH_3	O.C_2H_5	O	O.C_2H_5	O	8—10
Br	O.C_2H_5	O	O.C_2H_5	O	11—15
CH_3	O.CO.CH_3	O	CH_3	Abstoßung von O.CO.CH_3	16—19
CH_3	O.CO.CH_3	CH_3 in 3′	CH_3		20—25
Br	O.CO.CH_3	O	?		26—28
CH_3	$N(CH_3)_2$	O	CH_3	O	29
O.C_2H_5	$N(CH_3)_2$	O	O.C_2H_5	O	30—34

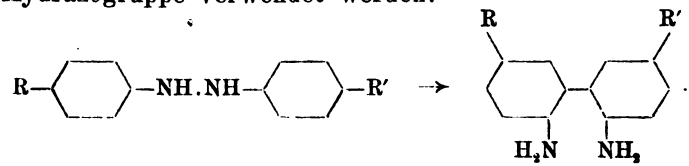
Außer den hier aufgeführten acht Kombinationen sind noch einige andere zur Untersuchung herangezogen worden, bei denen aber so starke Spaltung des Hydrazokörpers:



eintrat, daß über die Natur etwa nebenher entstehender Umlagerungsprodukte kein Aufschluß erzielt werden konnte (vgl. in Abschn. 4 die Fußnote 3 auf S. 153 und Abschn. 35).

Digitized by Google

2) Das im vorigen Abschnitt betreffs der „Umlagerung ohne Abstoßung“ mitgeteilte Ergebnis entspricht zwar der Erwartung, zu der man gelangt, wenn man von den Erfahrungen über die einfach parasubstituierten Hydrazokörper ausgeht und diejenigen Vorgänge, welche durch die Gegenwart des zweiten Parasubstituenten unmöglich werden, ausschließt. Wenn man aber bedenkt, daß in allen untersuchten Beispielen jeder der beiden Benzolkerne die Orthostellen zur Hydrazogruppe unsubstituiert enthält, so erscheint es auffallend, daß niemals eine Umlagerung beobachtet wurde, bei der zwei Orthowasserstoffatome zugleich zur Sprengung der Hydrazogruppe verwendet werden:



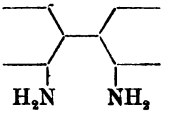
Daß diese Art der Umlagerung, die zu 2,2′-Diaminoderivaten der Diphenylreihe führen würde, bei Hydrazokörpern mit einer freien Parastelle bzw. mit zwei solchen nicht zustande kommt, ist nicht befremdlich; denn bei ihnen besteht die Möglichkeit der Diphenylverknüpfung unter Beteiligung der Parastelle (Bildung von Diaminen mit 2,4′- und 4,4′-Stellung der beiden NH_2), und es entspricht allgemeinen Erfahrungen, wenn eine solche gegenüber der Alleinbeteiligung von Orthostellen bevorzugt wird. Bei den diparasubstituierten Hydrazokörpern aber böte die Bildung der 2,2′-Diamine — da Metastellen nicht in Betracht kommen — die einzige Möglichkeit der Diphenylverknüpfung. Warum wird sie nicht aufgesucht, obwohl doch von den zur Untersuchung herangezogenen Parasubstituenten alle mit Ausnahme von $O.C_2H_5$, wenn sie in der Einzahl vorhanden sind, den Übergang in die Diphenylreihe begünstigen[1])?

[1]) Vgl. die Tabelle in diesen Annalen **303**, 296 (1898); betreffs CH_3 vgl. diese Annalen **369**, 5 (1909).

Digitized by Google

Man könnte dies darauf zurückführen wollen, daß in den von mir untersuchten Fällen stets zwei ungleiche Parasubstituenten zugegen waren; denn man kann sich wohl vorstellen, daß der eine Parasubstituent den Benzolkern, zu dem er gehört, an den Orthostellen wesentlich reaktionsgeneigter macht, als der andere Parasubstituent die Orthostellen des ihm zugehörigen Kerns. Aber gerade bei einem gleichartig diparasubstituierten Hydrazokörper — dem *p*-Hydrazotoluol — hat Täuber[1]) seinerzeit die Orthosemidinumlagerung zugleich mit mir aufgefunden; und analog dem *p*-Hydrazotoluol geben nach Untersuchungen seines Schülers W. Levin auch das 4,4'-Dichlor-hydrazobenzol und 4,4'-Dibrom-hydrazobenzol nicht 2.2'-Diamine der Diphenylreihe, sondern *o*-Semidine[2]).

So muß man schließen, daß in der Benzolreihe gegen die Bildung der Atomgruppierung:



durch Hydrazo-Umlagerung ein starker Widerstand besteht[3]).

Um so überraschender waren für mich Beobachtungen in der Naphthalinreihe, die 1903 von Meisenheimer und Witte[4]) veröffentlicht wurden. Sie betreffen das

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 25, 1019 (1892).

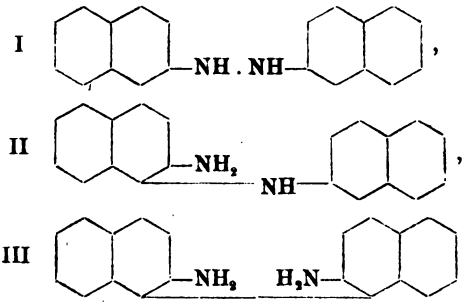
[2]) Vgl.: W. Levin, „Über Umlagerungsprodukte symmetrischer, diparahalogenierter Hydrazobenzole" (Dissertation, Berlin 1900); Wilberg, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 955 (1902).

[3]) Es muß freilich bemerkt werden, daß in einem Falle, dessen Untersuchung nicht abgeschlossen werden konnte, — nämlich beim m-Toluolazodimethylanilin — Andeutungen gefunden wurden, daß sich neben einem 2,4'-Diamin der Diphenylreihe auch ein 2,2'-Derivat bildet. Die Versuche sind in der Dissertation von D. R. Boyd — „I. Über die Reduktion einiger Dimethylaminoazoverbindungen. — II. Einige Versuche zur Bildung von Verbindungen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen" (Heidelberg 1896) — auf S. 28—32 beschrieben.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 36, 4153 (1903).

Digitized by Google

β,β'-Hydrazonaphthalin (Formel I, s. u.), das ja ebenso wie die Diparasubstitutionsderivate des Hydrazobenzols die Parastellen auf beiden Seiten der Hydrazogruppe derart gebunden enthält, daß sie bei der Umlagerung nicht an der Reaktion teilnehmen können. Nach den Erfahrungen aus der Benzolreihe wäre hier die Bildung



des *o*-Semidins II wahrscheinlich gewesen. Die genannten Autoren erhielten aber das 2,2'-Diaminodinaphthyl-(1,1') der Formel III. Später sind von anderen Autoren gleichfalls Beobachtungen mitgeteilt worden, welche auf die Umlagerung von Hydrazoverbindungen der Naphthalinreihe zu 2,2'-Diaminoderivaten der Dinaphthyle oder der Phenylnaphthaline hinweisen[1]).

Nun hatten Meisenheimer und Witte die Umlagerung des β,β'-Hydrazonaphthalins freilich nicht unter den Bedingungen bewirkt, die bei den Arbeiten in der Benzolreihe üblich waren. Abgesehen davon, daß sie die höchst bemerkenswerte Beobachtung der Umlagerung durch Alkali machten, benutzten sie als saures Reduktionsmittel Eisessig mit Zinkstaub. Um zu ermitteln, ob die Verschiedenheit der Arbeitsweise vielleicht den unerwarteten Verlauf bedingt, habe ich β,β'-Azonaphthalin der Reduktion mit salzsaurer Zinnchlorürlösung — also dem von mir stets angewendeten Agens — unter-

[1]) Vgl.: Veselý, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 136 (1905); Bucherer, Seyde, M. Schmidt, J. pr. [2] 77, 407 (1908); 79, 376, 377, 385, 399, 411 (1909).

Digitized by Google

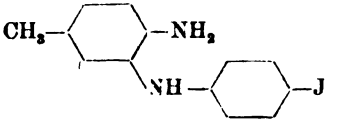
worfen; aber ich konnte nur feststellen, daß auch diese Umlagerungsbedingungen kein *o*-Semidin ergeben, sondern als wesentliches Produkt jenes Diamin von Meisenheimer und Witte. Dessen Struktur haben diese Autoren zwar schon durch Überführung in Dinaphthylenimin und besonders durch die Bildung bei der Reduktion von Dinaphthopyridazin ausreichend gestützt; aber mir schien für seine sichere Charakterisierung als primäres Diamin noch der Nachweis seiner Fähigkeit nicht überflüssig, sich mit 2 Aldehydmolekülen unter Abspaltung von 4 H-Atomen zu kondensieren. Diese ergänzenden Versuche sind in Abschn. 36—38 mitgeteilt.

Wir haben hier also wieder eines der nicht mehr seltenen Beispiele dafür, daß Naphthalinkörper in ihren Reaktionen wesentlich von analogen Benzolkörpern abweichen können.

1. Umlagerung des 4-Methyl-4'-jod-hydrazobenzols.[1])

3) Die Versuche stammen teils aus den Dissertationen der Herren G. Lockemann[2]) und F. Heubach[3]); zum größeren Teil aber sind sie von meinem Assistenten, Herrn Dr. A. Loeb, ausgeführt.

Sie ergaben, daß aus dem 4-Methyl-4'-jod-hydrazobenzol ein ihm isomeres *o*-Semidin hervorgeht. Für dieses erscheinen nach seiner Bildung die beiden Formeln:

I 

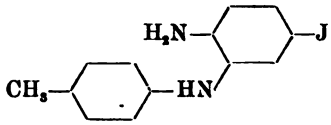
[1]) Anm. der Schriftleitung: Auf Vorschlag des Verfassers ist wegen der Raumersparnis ausnahmsweise von der Wiedergabe der bereits in *gedruckten* Dissertationen angeführten Analysen abgesehen worden.

[2]) „Über Amido- und Jodderivate von Homologen des Azobenzols" (Heidelberg 1896), S. 12—14, 41—48.

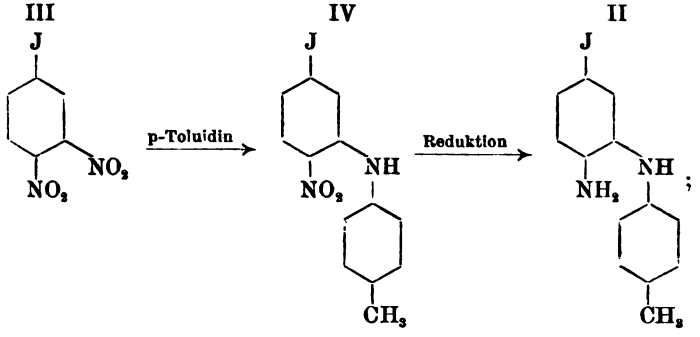
[3]) „Über Umlagerungsprodukte jodierter Hydrazoverbindungen" (Heidelberg 1897), S. 30—34.

Digitized by Google

und

II 

möglich. Das *o*-Semidin der Formel II wurde aus dem 1-Jod-3,4-dinitro-benzol auf folgendem Wege[1]) aufgebaut:



es erwies sich als verschieden von dem bei der Umlagerung des Hydrazokörpers entstehenden Amin, welchem demnach die Formel 1 des *5-Methyl-4'-jod-2-amino-diphenylamins* zukommt.

Anzeichen für die gleichzeitige Bildung des Isomeren wurden nicht beobachtet (vgl. Schluß von Absatz 7).

4) Für die *Darstellung des Ausgangsmaterials* wandelten wir *p*-Diazoaminotoluol durch Umsetzung mit salzsaurem Anilin in 4-Methyl-4'-amino azobenzol um und ersetzten dessen Aminogruppe mit Hilfe der Diazoreaktion durch Jod.

p-Diazoaminotoluol läßt sich in vortrefflicher Ausbeute (88 Proz. der Theorie) nach der von Bamberger[2]) für Diazoaminobenzol angegebenen Vorschrift bereiten. Man gibt zu einer Lösung von 10 g salzsaurem *p*-Toluidin in 200 g Wasser, die nur durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt wird, unter Umrühren allmählich eine Lösung von 2,5 g Natriumnitrit und 5 g Natriumacetat in 70 g Wasser; die Mischung trübt sich allmählich und ist nach zweistündigem Stehen durch Ausscheidung des Diazoaminotoluols zu einem gelben Brei erstarrt.

[1]) Vgl. dazu Ber. d. d. chem. Ges. 26, 683 (1893).

[2]) Vgl. Meyer-Jacobson, Lehrb. d. Organ. Chemie, Bd. II, Tl. I (Leipzig 1902), S. 338.

Digitized by Google

4-Methyl-4'-amino-azobenzol hat Nietzki[1]) aus Diazoaminotoluol durch Umsetzung mit salzsaurem Anilin in Alkohol hergestellt Viel bessere Resultate erhält man, wenn man die Umsetzung in Anilinlösung[2]) (auf je 10 g Diazoaminotoluol und je 6 g feingepulvertes salzsaures Anilin je 25 g Anilin) unter häufigem Umrühren durch einstündiges Erhitzen auf 45° (Temperatur genau zu beachten!) vornimmt. Verdünnte Essigsäure fällt dann den freien Aminoazokörper aus dem Reaktionsgemisch als braunroten krystallinischen Niederschlag, der durch Überführung in das salzsaure Salz und dessen Wiederzersetzung mit Ammoniak gereinigt wird. Der Schmelzpunkt, der zunächst bei 147° gefunden wird, steigt bei sehr häufigem Umkrystallisieren aus Alkohol auf 153—154°.

Wenn man 10 g des 4-Methyl-4'-amino-azobenzols[3]) (fein zerrieben!) mit 100 ccm Wasser anschlämmt, hierzu eine Lösung von 5 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser gibt und nun unter Kühlung mit kaltem Wasser auf einmal eine Mischung von 15 ccm konz. Salzsäure mit 30 ccm Wasser hinzufügt, so erhält man eine fast klare tiefrote Diazoniumlösung, aus der sich zuweilen beim Stehen in der Kälte rötlich schimmernde Blättchen des Diazoniumchlorids abscheiden. Diese Lösung ließen wir langsam in eine kalte wäßrige Lösung von 50 g Kaliumjodid einfließen, wobei Stickstoff unter starkem Aufschäumen entweicht und sich ein durch Jod schwarz gefärbter Niederschlag des *4-Methyl-4'-jod-azobenzols* $CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_4.J$ abscheidet. Durch Digerieren mit

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 664, 666 (1877).

[2]) Vgl. auch Tröger, Westerkamp, Ar. 247, 674, 682 (1909).

[3]) Einige Abkömmlinge desselben, welche in der Anm. 2, S. 151 zitierten Dissertation des Herrn G. Lockemann auf S. 14 bis 20 beschrieben sind, seien hier noch kurz erwähnt:

4-Methyl-4'-acetamino-azobenzol $C_{15}H_{15}ON_3 = CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NH.CO.CH_3$. Goldgelbe seidenglänzende Fasern. Schmelzp. 205°. Wird bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure unter Eiskühlung in so hohem Betrag gespalten, daß die Untersuchung auf Umlagerungsprodukte unterblieb.

4-Methyl-4'-benzylidenamino-azobenzol $C_{20}H_{17}N_3 = CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_4.N:CH.C_6H_5$. Gelbe Blättchen. Schmelzp. 125—126°.

4-Methyl-4'-[o-oxybenzylidenamino]-azobenzol $C_{20}H_{17}ON_3 = CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_4.N:CH.C_6H_4.OH$. Rote Nädelchen. Schmelzp. 166° bis 167°.

Digitized by Google

heißer Natriumthiosulfat-Lösung wurde der abfiltrierte Niederschlag hellgelb. Die weitere Reinigung erfolgt durch Krystallisation aus Alkohol, dann aus Ligroin. Die Ausbeute betrug etwa 65 Proz. der Theorie. Aus Ligroin krystallisiert dieser Azokörper in rötlichen goldschimmernden Blättchen; er schmilzt bei 165—166° und löst sich leicht in Äther und Benzol, ziemlich schwer in Ligroin und Alkohol.

0,1430 g gaben 11,4 ccm Stickgas bei 22° und 755 mm Druck.
0,1169 g „ 0,0856 AgJ.

	Ber. für $C_{13}H_{11}N_2J$	Gef.
N	8,72	8,88
J	39,42	39,58

Zur Bereitung des *4-Methyl-4'-jod-hydrazobenzols* versetzten wir eine konz. heiße alkoholische Lösung des Azokörpers mit so viel konz. wäßrigem Ammoniak, daß ein geringer bleibender Niederschlag entstand, und leiteten dann Schwefelwasserstoff ein, bis die Lösung hellfarbig mit einem Stich ins bräunliche geworden war; nötigenfalls wurde hierbei noch ein erneuter Zusatz von Ammoniak gegeben. Nach dem Abkühlen wird der Hydrazokörper durch Wasser fast quantitativ in gelblichweißen Flocken abgeschieden. Aus siedendem Ligroin schießt er in anfangs farblosen derben Krystallen an, die sich aber schon beim Erkalten der Lösung gelbrot zu färben beginnen; aus verdünntem Alkohol krystallisiert er in weißen Nädelchen. Er schmilzt bei 134° und löst sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol.

0,1891 g gaben 14,6 ccm Stickgas bei 19° und 754 mm Druck.
0,1072 g „ 0,1231 AgJ.

	Ber. für $C_{13}H_{13}N_2J$	Gef.
N	8,66	8,76
J	39,17	39,09

5) Nachdem sich herausgestellt hatte, daß bei der direkten Reduktion des 4-Methyl-4'-jod-azobenzols in Alkohol mit salzsaurer Zinnchlorürlösung, selbst wenn man unter Eiskühlung arbeitet, recht starke Spaltung (50 bis

Digitized by Google

60 Proz.) in Toluidin und Jodanilin eintritt, wurde bei den späteren *Umlagerungsversuchen* der soeben beschriebene Hydrazokörper zum Ausgangsstoff gewählt. Von den mehrfach wiederholten Versuchen beschreibe ich hier nur den letzten, bei welchem die Erfahrungen der früheren Versuche zu einer recht befriedigenden Aufarbeitung der Reaktionslösung führten.

Zu je 10 g 4-Methyl-4'-jod-hydrazobenzol — in 100 ccm Alkohol suspendiert — wurde unter Abkühlung mit Eiswasser und gutem Umrühren langsam eine Lösung von 12 g Zinnchlorür in 30 ccm 25 prozentiger Salzsäure zugefügt[1]). Nach kurzer Zeit ist der Hydrazokörper vollständig gelöst, und die Farbe der Lösung hellbraun geworden. Die in mehreren Operationen erhaltenen Lösungen — zusammen aus 36,6 g Hydrazokörper bereitet — blieben 24 Stunden stehen. Dann fügte man das doppelte Volum Wasser und unter guter Abkühlung einen Überschuß von Natronlauge zu und trieb durch mehrstündige Destillation mit Wasserdampf die durch Spaltung gebildeten Amine ab; ihre Menge wurde durch Eindampfen des Destillats mit Salzsäure und Wägung der zurückbleibenden Hydrochloride bestimmt und entsprach einem Spaltungsbetrag von etwa 35 Proz.

In der alkalischen, von Spaltungsprodukten nunmehr befreiten Flüssigkeit findet man nach dem Abkühlen das Umlagerungsprodukt (etwa 47 Proz.) als halbfeste harzige Masse, die etwas Zinnoxyd eingeschlossen hält, abgeschieden, während sich aus der alkalischen Lösung durch Ausäthern nur ein geringer Rest (etwa 3 Proz.), der nicht weiter untersucht wurde, gewinnen läßt. Jene harzige Masse wog nach dem Trocknen 18,6 g; beim Lösen in wenig heißem Benzol blieb das in ihr enthaltene Zinnoxyd (1,6 g) zurück. Die filtrierte Benzollösung wurde mit so viel Benzol verdünnt, daß auf Ligroin-

[1]) Reaktionsbedingungen von Täuber; vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 25, 1022 (1892).

Digitized by Google

zusatz keine harzige Abscheidung erfolgt, sondern nur gelbliche Flocken einer Verunreinigung sich niederschlagen. Dampfte man nun die hiervon filtrierte Benzol-Ligroinlösung auf ein kleines Volum ein, setzte von neuem Ligroin hinzu, bis sich kein Harz mehr abschied, und goß von dem Harz (A) ab, so erhielt man beim Stehen der klaren Lösung allmählich 5,2 g Krystalle vom Schmelzp. 116—117°. Die von ihnen filtrierte Mutterlauge hinterließ beim Verdunsten einen harzigen Rückstand, der mit dem Harz A zusammen wiederum in Benzol gelöst wurde. Beim Zusatz von Ligroin treten nun die gleichen Erscheinungen — zuerst Harz-, dann Krystallabscheidung — auf; und indem man diese kombinierte Benzol–Ligroin-Behandlung noch ein zweites Mal wiederholte, gelang es noch 1,8 + 1,3 g des krystallisierten Stoffs zu gewinnen. Sämtliche Krystallfraktionen zeigten den gleichen Schmelzpunkt und wurden auch bei der Überführung in das im Abschn. 6 beschriebene Salicylaldehydderivat als miteinander identisch befunden (durch Schmelzpunkte der einzelnen Präparate und ihre Mischschmelzpunkte; vgl. dazu Abschn. 7). Es waren also insgesamt 8,3 g eines einheitlichen Produkts gewonnen, das sich — wie im Abschn. 6 gezeigt wird — als *o*-Semidin erwies.

Aber auch die harzigen Fraktionen (zusammen 8 bis 9 g) bestehen — jedenfalls zum größten Teil — aus demselben Stoff. Denn als sie mit Schwefelkohlenstoff gekocht wurden, lieferten sie 4,7 g (umkrystallisiert 3,3 g) des gleichen Derivats (Schmelzp. 280—282°), das aus dem krystallisierten *o* Semidin erhalten wird (vgl. Abschn. 6). Es wurde mit ihm auch noch durch Analyse und durch Überführung in den Methyläther (Schmelzp. 139—140°) identifiziert; die Identität wurde in beiden Fällen noch durch Mischschmelzpunkt sichergestellt.

Man darf also sagen, daß von dem rohen Umlagerungsprodukt (etwa 17 g, vgl. oben) mindestens drei Viertel (12—13 g) das *o*-Semidin darstellen, das

Digitized by Google

nun im folgenden Abschnitt näher gekennzeichnet werden soll.

6) Das *o*-Semidin — **5-Methyl-4'-jod-2-amino-diphenylamin**, Formel I (s. Abschn. 3) — bildet weiße Krystalle vom Schmelzp. 116—117° und löst sich äußerst leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Benzol, Äther, Chloroform, Aceton und Eisessig, schwerer in Ligroin, fast gar nicht in Wasser. Sein salzsaures Salz ist in Wasser schwer löslich. Versetzt man die verdünnte salzsaure Lösung mit Eisenchlorid, so tritt allmählich Trübung oder charakteristische Färbung auf; langsam scheidet sich dann ein roter Niederschlag ab,

0,1676 g gaben 12,4 ccm Stickgas bei 19° u. 770,5 mm Druck.
0,1732 g „ 0,1252 AgJ.

	Ber. für $C_{13}H_{13}N_2J$.	Gef.
N	8,66	8,55
J	39,17	39,07

Als *o*-Semidin wurde dieses Amin durch sein Verhalten gegen salpetrige Säure[1]), Benzil[2]), Salicylaldehyd[3]) und Schwefelkohlenstoff[4]) gekennzeichnet.

Natriumnitrit verursacht in der verdünnten salzsauren Lösung eine rasch vorübergehende rotviolette Färbung, darauf weiße milchige Trübung.

Bei 8 stündigem Kochen des salzsauren Salzes mit Benzil in Alkohol wurde nach der üblichen Verarbeitung eine Stilbazoniumbase erhalten, die aus Alkohol in gelbgrünen mikroskopischen Nädelchen sich abscheidet und — rasch erhitzt — bei 166—168° schmilzt. Sie scheint indessen hartnäckig Wasser zurückzuhalten; denn bei der Analyse lieferte sie — selbst nach 14 tägigem Stehen über Phosphorpentoxyd — Jodwerte, die um 1—1,5 Proz. hinter dem theoretischen Wert zurückblieben. Ihre alkoholische Lösung fluoresciert nur sehr schwach. Ihr

[1]) Vgl. diese Annalen 287, 129 (1895).
[2]) Vgl. diese Annalen 287, 134 (1895).
[3]) Vgl. diese Annalen 303, 302 (1898).
[4]) Vgl. diese Annalen 287, 133 (1895).

Digitized by Google

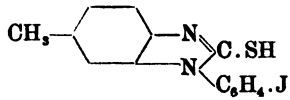
salzsaures Salz ist in Wasser schwer löslich; mit konz. Salzsäure färbt sie sich orangerot. Mit konz. Schwefelsäure gibt sie eine kirschrote Lösung, deren Farbe beim Verdünnen mit Wasser in Gelb umschlägt.

Das *Salicylaldehydderivat*[1]) scheidet sich aus, wenn man 0,32 g des Semidins mit 0,128 g Salicylaldehyd in alkoholischer Lösung unter Durchleiten von Kohlendioxyd kurze Zeit kocht. Es krystallisiert in gelben Nadeln, schmilzt bei 132—134° und ist in kaltem Äther, Benzol, Aceton, Chloroform und Eisessig leicht, in heißem Methyl- und Äthylalkohol schwerer, in Ligroin schwer löslich. Beim Kochen mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd in Alkohol wurde keine merkliche Veränderung bemerkt.

0,1149 g gaben 7,1 ccm Stickgas bei 26° und 742,5mm Druck.
0,0741 g „ 0,0408 AgJ.
0,1596 g „ 0,0875 AgJ.

	Ber. für $C_{20}H_{17}ON_2J$	Gef.	
N	6,56	6,75	—
J	29,66	29,84	29,64

Das Schwefelkohlenstoffderivat — *6-Methyl-1-[p-jodphenyl]-2-mercapto-benzimidazol*



— wurde durch 10stündiges Kochen von 1 Tl. *o*-Semidin mit 10 Tln. Alkohol und 5 Tln. CS_2 bereitet. Es scheidet sich hierbei zum größten Teil bereits aus; der Rest wird nach dem Abdestillieren des CS_2 durch Verdünnen mit angesäuertem Wasser gewonnen. Es krystallisiert aus Alkohol in feinen weißen Nadeln, schmilzt bei 284° bis 285° unter Zersetzung und löst sich schwer in Alkohol und in Ligroin, ziemlich schwer in Eisessig, leicht in Chloroform. Mit Alkohol verrieben, wird es von Natronlauge leicht aufgenommen; auf Zusatz von wenig Wasser fällt dann ein seidenglänzendes Natriumsalz aus, das durch

[1]) Vgl. zur Struktur diese Annalen 303, 302 Anm. 14 (1898).

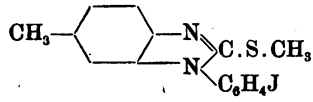
Digitized by Google

mehr Wasser in Lösung gebracht wird. Beim Kochen der alkoholischen Lösung des CS_2-Derivats mit Quecksilberoxyd erfolgt keine Schwärzung; vielmehr scheidet sich ein weißes Quecksilbersalz in sternförmig angeordneten Nädelchen aus.

0,1633 g gaben 10,6 ccm Stickgas bei 17° und 751 mm Druck.
0,1834 g „ 0,1171 AgJ und 0,1189 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{14}H_{11}N_2JS$	Gef.
N	7,69	7,41
J	34,77	34,51
S	8,78	8,90

Der Methyläther



entsteht bei 4—5 stündigem Kochen von 0,9 g CS_2-Derivat in 20 ccm absolutem Alkohol mit einer Lösung von 0,06 g Natrium in 2 ccm abs. Alkohol und 1 g Methyljodid. Nach dem Einengen scheidet er sich auf Wasserzusatz zunächst klebrig aus. Aus Methylalkohol erhält man ihn in weißen Nadelbüscheln; er schmilzt bei 139° bis 140° und löst sich sehr leicht in Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol.

0,1921 g gaben 0,1186 AgJ und 0,1181 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_{13}N_2JS$	Gef.
J	33,48	33,37
S	8,45	8,44

7) Zum Aufbau des für den Vergleich benötigten isomeren *o*-Semidins (vgl. Absch. 3) stellten wir zunächst *4'-Methyl-5-jod-2-nitro-diphenylamin* (Formel IV in Abschn. 3) her, indem wir 12,6 g p-Toluidin mit 12 g 1-Jod-3,4-dinitro-benzol vermischten, wobei unter Temperaturerniedrigung Verflüssigung eintrat. Das Gemisch blieb 8 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen; da es aber immer innerhalb eines Tages festere Konsistenz annahm, so wurde es zur Begünstigung der Reaktion morgens und abends je eine Stunde auf 50° erwärmt. Nach 8 Tagen

Digitized by Google

wurde es dann mit einem Gemisch von 12 g konz. Schwefelsäure und 24 g Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Stickstoffentwicklung aufgehört hatte (Zersetzung des gebildeten Diazoaminotoluols). Als nun das ausgeschiedene Harz zwecks Beseitigung von Verunreinigungen in der Kälte mit Essigsäureanhydrid verrieben wurde, blieb ein rotes Krystallpulver zurück, das noch zur Zersetzung etwa entstandener Acetylverbindung mit Wasser verrieben und dann aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Aus der von dem Harz abfiltrierten alkoholischen Lösung erhält man nach dem Einengen wieder einen harzigen Rückstand, der in der gleichen Weise gereinigt werden kann. Ausbeute an krystallisierter Substanz: 6 g. Das Methyljodnitrodiphenylamin bildet rote verfilzte Nadeln, schmilzt bei 104° und löst sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Ligroin.

0,2425 g gaben 17,2 ccm Stickgas bei 25° und 756 mm Druck.
0,1104 g „ 0,0728 AgJ.

	Ber. für $C_{13}H_{11}O_2N_2J$	Gef.
N	7,93	7,99
J	35,86	35,65

Zur Reduktion wurden 2,2 g des fein zerriebenen Nitrokörpers allmählich in eine auf dem Wasserbade erwärmte Lösung von 4,37 g Zinnchlorür in 12,4 ccm starker Salzsäure, die mit etwa dem gleichen Volum Alkohol und einigen Stückchen granulierten Zinns versetzt war, eingetragen. Man erwärmte, unter Ersatz des verdampfenden Alkohols, bis die rote Farbe des Nitrokörpers verschwand. Das nunmehr ausgeschiedene Zinndoppelsalz wurde durch Schwefelwasserstoff entzinnt, aus der entzinnten Lösung durch überschüssiges Ammoniak das **4'-Methyl-5-jod-2-amino-diphenylamin** (Formel II in Abschn. 3) gefällt. Es krystallisiert aus Ligroin in prächtigen farblosen Blättchen, und schmilzt bei 86—87°. Sein salzsaures Salz ist in Wasser schwer löslich. Die verdünnte salzsaure Lösung gibt mit Eisen-

Digitized by Google

chlorid eine rotviolette Trübung und allmählich einen roten Niederschlag mit blauem Oberflächenschimmer[1]).

0,1505 g gaben 12,0 ccm Stickgas bei 27° u. 765,5 mm Druck.
0,1618 g „ 0,1164 AgJ.

	Ber. für $C_{13}H_{13}N_2J$	Gef.
N	8,66	8,84
J	39,17	38,89

Die Verschiedenheit von dem in Abschn. 6 beschriebenen, durch Umlagerung des Methyljodhydrazobenzols erhaltenen Amin erhellt schon aus dem Schmelzpunkt und dem Verhalten gegen Eisenchlorid. Sie wurde ferner durch Darstellung des *Salicylaldehydderivats* erhärtet. Dieses krystallisiert aus Ligroin in gelben Nadeln und schmilzt bei 148°.

0,1000 g gaben 5,9 ccm Stickgas bei 20° und 750 mm Druck.
0,1558 g „ 0,0854 AgJ.

	Ber. für $C_{20}H_{17}ON_2J$	Gef.
N	6,56	6,71
J	29,66	29,63

Am Gemisch mit dem in Abschn. 6 beschriebenen isomeren Salicylaldehydderivate beobachtet man beginnendes Sintern bei 116° und unscharfes Schmelzen bei 119—123°. Da nun die sämtlichen, bei der Aufarbeitung des Produkts aus Methyljodhydrazobenzol erhaltenen Krystallfraktionen bei der Kondensation mit Salicylaldehyd Präparate vom Schmelzp. 132—134° lieferten, ist keine Beobachtung gemacht worden, die darauf hindeutet, daß neben dem *o*-Semidin der Formel I (vgl. Abschn. 3) auch dasjenige der Formel II bei der Umlagerung des Methyljodhydrazobenzols entsteht.

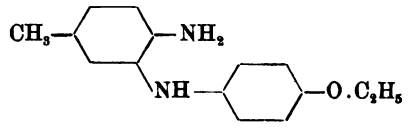
2. Umlagerung des 4-Methyl-4'-äthoxy-hydrazobenzols.

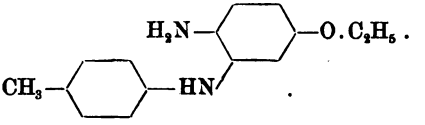
8) Durch Umlagerung war schon in einem früheren Teil meiner Untersuchungen aus dem 4-Methyl-4'-äthoxy-hydrazobenzol (*p*-Toluolhydrazophenetol) ein *o*-Semidin

[1]) Vgl. diese Annalen **303**, 310 (1898) das ähnliche Verhalten des 5-Chlor-2-aminodiphenylamins.

Digitized by Google

erhalten worden, das zwar nicht selbst in reiner Form dargestellt, aber durch sein Azimid und seine Stilbazoniumbase gekennzeichnet worden war[1]). Es konnte eine der beiden folgenden Formeln besitzen:

I 

und II 

Herr Moriz Freund hat dieses *o*-Semidin noch durch ein Salicylaldehydderivat (s. u. Abschn. 9) charakterisiert. Er hat ferner durch Aufbau (s. u. Abschn. 10) das *o*-Semidin der Formel II — **4'-Methyl-5-äthoxy-2-amino-diphenylamin** — hergestellt und es identisch mit dem Amin befunden, das aus der Umlagerung des 4-Methyl-4'-äthoxy-hydrazobenzols hervorgeht. Bezüglich der präparativen Einzelheiten und analytischen Belege verweise ich auf die Dissertation des Herrn Freund[2]); in den beiden folgenden Abschnitten bringe ich nur die Ergebnisse.

9) Das *Salicylaldyhydderivat* $C_{22}H_{22}O_2N_2$ wurde aus einer unter 15 mm Druck destillierten Probe des *o*-Semidins bereitet. Es krystallisiert aus Ligroin in gelben Nädelchen, schmilzt bei 121—124° und ist in Methyl- und Äthylalkohol, Ligroin und Äther leicht löslich.

10) Der Aufbau wurde aus 1-Chlor-3,4-dinitro-benzol (Formel III, s. u.) über die Zwischenprodukte IV und V vollzogen[3]):

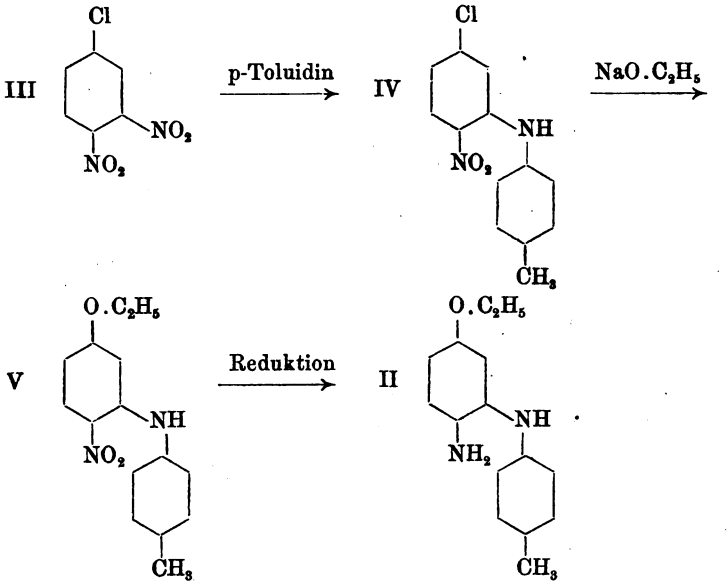
---

[1]) Diese Annalen **287**, 177—179 (1895).

[2]) „Über die Reduktion des p-Toluolazophenetols und des p-Brombenzolazophenetols" (Heidelberg 1896), S. 8—14.

[3]) Vgl. den analogen Aufbau des niedrigeren Homologen Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 683—686 (1893).

Digitized by Google



Das aus Chlordinitrobenzol und p-Toluidin entstehende *4'-Methyl-5-chlor-2-nitro-diphenylamin* (Formel IV, s. o.) ist schon beschrieben[1]). In Übereinstimmung mit Kehrmann und Krazler fanden wir seinen Schmelzpunkt bei 126—127°.

Das daraus durch Natriumäthylat hervorgehende *4'-Methyl-5-äthoxy-2-nitro-diphenylamin* $C_{15}H_{16}O_3N_2$ (Formel V) krystallisiert aus Alkohol in langen hellbraunen Nadeln, schmilzt bei 104° und ist in Alkohol, Äther und Ligroin leicht löslich.

Es wird von salzsaurer Zinnchlorürlösung fast gar nicht verändert[2]) und wurde daher mit alkoholischem Schwefelammonium im Einschlußrohr bei 130° reduziert. Das Hydrochlorid des dadurch gebildeten *o-Semidins* wurde aus seiner wäßrigen Lösung durch Zusatz einiger Tropfen konz. Salzsäure als schwach violett gefärbter Krystallbrei abgeschieden. Das freie *o*-Semidin in krystallisierter Form zu erhalten, gelang hier ebensowenig, wie bei dem durch Umlagerung aus 4-Methyl-4'-äthoxy-hydrazobenzol gewonnenen Semidin. Die Identifizieruug wurde durch die Schmelzpunkte des Salicylaldehydderivats (121—124°, s. Abschnitt 9) und der mit Benzil entstehenden Stilbazoniumbase (146° nach bei 141° beginnendem Sintern) vollzogen.

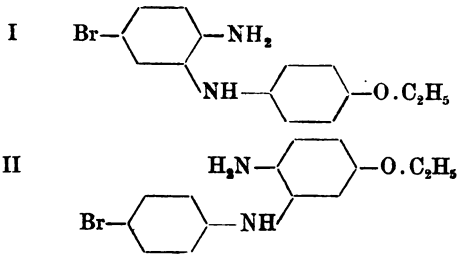
[1]) Laubenheimer, Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 1157 (1878); Kehrmann, Krazler, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1102 (1901).

[2]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 685—686 (1893) die analoge Beobachtung bei dem niedrigeren Homologen.

Digitized by Google

3. Umlagerung des 4-Brom-4'-äthoxy-hydrazobenzols.

11) Die in der Dissertation des Herrn M. Freund[1]) ausführlicher beschriebenen Versuche zeigen, daß der in der Überschrift genannte Hydrazokörper sich recht glatt zu einem *o*-Semidin isomerisiert. Von den beiden, nach dieser Bildung möglichen *o*-Semidinen:



und

stellte Herr K. Zaar[2]) das erste durch Aufbau aus 1-Brom-3,4-dinitrobenzol auf einem ähnlichen Wege dar, wie er in Abschn. 3 in der Formelreihe III → IV → II erläutert ist (Austausch einer Nitrogruppe durch die Phenetidinogruppe, darauf Reduktion der zurückgebliebenen Nitrogruppe). Es erwies sich als verschieden von dem durch Umlagerung gebildeten Amin, das demnach die Formel II des *4'-Brom-5-äthoxy-2-aminodiphenylamins* besitzt.

12) *Darstellung des Ausgangsmaterials.* p-Brombenzolazophenol[3]) wurde mit alkoholischer Natriumäthylatlösung und Äthyljodid in seinen Äthyläther — *4-Brom-4'-äthoxy-azobenzol* — übergeführt. Dieser krystallisiert aus Alkohol in gelben glänzenden Blättern, schmilzt bei 135—136° und ist in Alkohol, Äther und Eisessig löslich, während er von Ligroin kaum aufgenommen wird.

---

[1]) Vgl. die in Fußnote 2, S. 162 zitierte Dissertation, S. 15—32.

[2]) Dissertation „Über die drei isomeren Brombenzolazophenole und ihre Abkömmlinge" (Heidelberg 1897), S. 27—32.

[3]) Hewitt, Moore, Pitt, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2116 (1898) Fox, Hewitt, Journ. chem. Soc. **93**, 340 (1908).

Digitized by Google

0,1473 g gaben 12,15 ccm Stickgas bei 22° und 753 mm Druck.
0,1270 g „ 0,078 g AgBr.

	Ber. für $C_{14}H_{13}ON_2Br$	Gef.
N	9,20	9,31
Br	26,20	26,14

Zu einer auf dem Wasserbade erwärmten Lösung von 1 Tl. dieses Azophenoläthers in 10 Tln. Alkohol gab man 2 Tle. Natronlauge von 28 Proz. (D = 1,32) und unter Umschütteln so lange Zinkstaub, bis vollständige Entfärbung (erkennbar am Auftreten eines farblosen Schaums) eingetreten war. Versetzt man nun die heiß filtrierte Lösung mit heißem Wasser, bis eine bleibende Trübung entsteht, so scheidet sich beim Erkalten das *4-Brom-4'-äthoxy-hydrazobenzol* in schönen weißen Krystallen aus, die aber beim Aufbewahren — selbst in verschlossenen Gefäßen und im Dunkeln — sich gelb färben. Es krystallisiert aus Ligroin in weißen Nädelchen, schmilzt bei 81—83° und ist in kaltem Alkohol schwer, in heißem leicht löslich.

0,1713 g gaben 14,0 ccm Stickgas bei 20° und 730 mm Druck.
0,0670 g „ 0,0411 g AgBr.

	Ber. für $C_{14}H_{15}ON_2Br$	Gef.
N	9,12	8,93
Br	25,97	26,10

13) Unter den „normalen Reduktionsbedingungen“[1]) erleidet das 4-Brom-4'-äthoxy-azobenzol eine Spaltung von 75 Proz. in *p*-Bromanilin und *p*-Phenetidin. Daher wurden die *Umlagerungsversuche* unter den Täuberschen Bedingungen[2]) am 4-Brom-4'-äthoxy-hydrazobenzol angestellt. Zu einer Suspension von 4 g dieses Hydrazokörpers in 40 ccm Alkohol gab man 12 g einer Lösung, welche aus 60 g krystallisiertem Zinnchlorür und 150 ccm 28 prozentiger Salzsäure bereitet war, tropfenweise unter guter Kühlung und stetem Umrühren. Das Reaktionsgemisch stellt dann einen dicken, violett gefärbten Brei

[1]) Diese Annalen **287**, 105, 110 (1895).
[2]) Vgl. Fußnote 1, S. 155.

Digitized by Google

dar. Nach 24stündigem Stehen saugt man das ausgeschiedene Zinndoppelsalz ab; in seiner Mutterlauge befinden sich die durch Spaltung gebildeten Amine, deren Menge unter diesen Bedingungen einem Spaltungsbetrage von nur etwa 25 Proz. entspricht.

Wenn man das Zinndoppelsalz in heißer wäßriger Lösung durch Schwefelwasserstoff entzinnt und heiß vom Schwefelzinn filtriert, scheidet sich beim Abkühlen ein dicker weißer Krystallbrei des salzsauren *o*-Semidins ab. Dieses wurde abgesaugt, wieder in heißem Wasser gelöst und nach dem Abkühlen der Lösung auf etwa 40° durch Sodalösung zersetzt; das freie *o*-Semidin (etwa 48 Proz. des angewendeten Hydrazokörpers) setzt sich dann als harte Masse ab und kann durch Krystallisation aus Ligroin leicht gereinigt werden. Aus der Mutterlauge des salzsauren Salzes gewinnt man durch Zersetzen mit Sodalösung eine weitere Menge (etwa 18 Proz. des angewendeten Hydrazokörpers) freien Amins, das sich durch seinen Schmelzpunkt (nach der Krystallisation aus Ligroin) sowie durch den Schmelzpunkt seines Azimids (vgl. den nächsten Abschnitt) als das gleiche *o*-Semidin erwies. Dieses ist also das wesentliche Erzeugnis der Reaktion; da es leicht oxydierbar ist, muß man bei seiner Abscheidung und Krystallisation Luftzutritt möglichst beschränken und rasch arbeiten.

14) Das **4′-Brom-5-äthoxy-2-amino-diphenylamin** (Formel II in Abschn. 11), dessen Gewinnung eben beschrieben wurde, stellt in reinem Zustand weiße Nädelchen dar, schmilzt bei 67—68°, ist in Alkohol und Äther leicht löslich und färbt sich an der Luft rasch violett bis dunkelblau. Es erweist sich als *o*-Semidin dadurch, daß Natriumnitrit in seiner salzsauren Lösung reichliche Trübung bewirkt, und daß mit Benzil Kondensation zu einem Produkt von den allgemeinen Eigenschaften der Stilbazoniumbasen[1]) erfolgt.

---

[1]) Vgl. diese Annalen 287, 134 (1895).

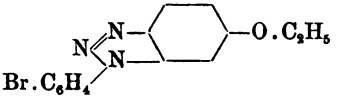
Digitized by Google

0,1296 g gaben 10,2 ccm Stickgas bei 14° und 750 mm Druck.
0,0790 g „ 0,0485 AgBr.

	Ber. für $C_{14}H_{15}ON_2Br$	Gef.
N	9,12	9,09
Br	25,97	26,13

Die im folgenden beschriebenen Abkömmlinge bestätigen sämtlich die Zugehörigkeit zur Gruppe der *o*-Semidine.

Das Azimid — *1-[p-Bromphenyl]-6-äthoxy-benztriazol*

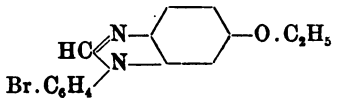


— erhält man, wenn man 1 g salzsaures Salz in Alkohol suspendiert, eine Lösung von 1,8 g Amylnitrit in 14 ccm Alkohol hinzufügt, die jetzt dunkelviolette Lösung im Wasserbade aufkocht, dann mit Eisessig ansäuert, 1 Stunde unter Rückfluß kocht und nun nach dem Abkühlen in viel kaltes Wasser gießt. Es krystallisiert aus Ligroin in weißen langgestreckten Blättchen, schmilzt bei 145—146° (bei viermaliger Umkrystallisation konstant gefunden, vgl. das isomere Azimid im Abschn. 15) und ist in kaltem Alkohol, in Ligroin und Äther sehr leicht löslich.

0,1808 g gaben 21,0 ccm Stickgas bei 18° und 751 mm Druck.
0,1440 g „ 0,0842 AgBr.

	Ber. für $C_{14}H_{12}ON_3Br$	Gef.
N	13,23	13,19
Br	25,13	24,88

Durch Kochen von 2 g salzsaurem *o*-Semidin mit 20 g wasserfreier Ameisensäure und Eingießen der Lösung in kaltes Wasser gewinnt man das Methenylderivat — *1-[p-Bromphenyl]-6-äthoxy-benzimidazol*



— zunächst als ameisensaures Salz in farblosen Krystallen. Löst man 2 g dieses Salz in $1^1/_2$ Liter heißen

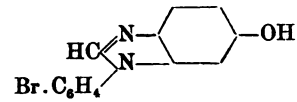
Digitized by Google

Wassers und fügt bei etwa 40° konz. Sodalösung hinzu, so scheidet sich das freie Methenylderivat zuerst in Form einer milchigen Trübung, dann in weißen Flocken ab. Es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen Nadeln, die sich an der Luft violett färben, schmilzt bei 120° und löst sich leicht in Alkohol, Äther und Ligroin. Sein Nitrat ist sehr schwer löslich. In warmer verdünnter Salzsäure gelöst, gibt das Methenylderivat mit Quecksilberchlorid einen weißen gallertartigen Niederschlag.

0,1402 g gaben 11,0 ccm Stickgas bei 21° und 751 mm Druck.
0,0920 g „ 0,0548 AgBr.

	Ber. für $C_{15}H_{13}ON_2Br$	Gef.
N	8,85	8,78
Br	25,22	25,34

Dieses Methenylderivat ist gegen 25 prozentige Schwefelsäure bei sechsstündigem Erhitzen auf 160° im Einschlußrohr noch beständig. Bei 180° aber wird es verändert, indem das Äthoxyl zu Hydroxyl verseift wird, ohne daß der Imidazolring sich aufspaltet. Verdünnt man die schwefelsaure Lösung, die sich nach sechsstündigem Erhitzen mit 10 Tln. 25 prozentiger Schwefelsäure auf 180° im Rohr findet, mit Wasser und versetzt dann mit Natron, so trübt sie sich nur vorübergehend, wird aber auf Zusatz von mehr Natronlauge wieder klar. Leitet man nun Kohlendioxyd ein, so fällt reichlich ein weißer flockiger Niederschlag aus; beim Ausschütteln mit Äther geht nur ein sehr geringer Teil in ätherische Lösung. Die Hauptmenge jenes Niederschlags bleibt ungelöst. Durch Krystallisation aus Alkohol erhält man daraus das *1-[p-Bromphenyl]-5-oxy-benzimidazol*



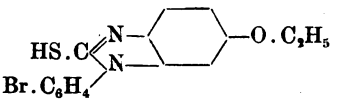
in schwach violett gefärbten Nädelchen vom Schmelzpunkt 295°; es löst sich leicht in verdünnten Alkalien wie auch in verdünnten Säuren, sogar in verdünnter Essigsäure.

Digitized by Google

0,0885 g gaben 7,6 ccm Stickgas bei 28° und 758 mm Druck.
0,1570 g „ 0,1030 AgBr.

	Ber. für $C_{13}H_9ON_2Br$	Gef.
N	9,71	9,49
Br	27,66	27,91

Durch sechsstündiges Kochen von 1 Tl. *o*-Semidin mit 5 Tln. CS_2 in 5 Tln. Alkohol wurde das Schwefelkohlenstoffderivat — *1-[p-Bromphenyl]-6-äthoxy-2-mercapto-benzimidazol*



— bereitet. Es krystallisiert aus Benzol in weißen spitzen Nadeln, schmilzt bei 255° und löst sich schwer in kaltem, leicht in heißem Alkohol, nicht in Äther. Von verdünntem Alkali wird es aufgenommen, durch Säuren wieder daraus gefällt.

0,1630 g gaben 11,0 ccm Stickgas bei 19° und 753 mm Druck.
0,1055 g „ 0,0566 AgBr und 0,0698 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{15}H_{13}ON_2BrS$	Gef.
N	8,04	7,65
Br	22,90	22,82
S	9,18	9,08

Das *Salicylaldehydderivat* des *o*-Semidins krystallisiert aus Ligroin in kleinen, zu Büscheln vereinigten, gelben Nadeln, schmilzt bei 151°, löst sich in Alkohol mit gelber Farbe und reduziert in alkoholischer Lösung frisch gefälltes Quecksilberoxyd langsam zu metallischem Quecksilber.

0,1126 g gaben 7,2 ccm Stickgas bei 17° und 753 mm Druck.
0,1226 g „ 0,0550 AgBr.

	Ber. für $C_{21}H_{19}O_2N_2Br$	Gef.
N	6,83	7,32
Br	19,45	19,09

15) Für den Aufbau des isomeren *o*-Semidins (Formel I in 11Abschn.) wurde zunächst *5-Brom-4'-äthoxy-2-nitro-diphenylamin* durch dreitägiges Stehenlassen einer Mischung aus 1 Molgew. 1-Brom-3,4-dinitro-benzol und

Digitized by Google

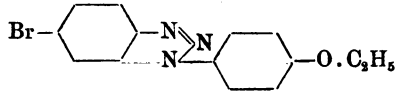
3 Molgew. *p*-Phenetidin hergestellt. Das vollkommen hart gewordene Reaktionsgemisch wurde durch Ausziehen mit verdünnter Essigsäure von unverändertem Phenetidin befreit, dann zur Zersetzung der darin enthaltenen Diazoaminoverbindung mit 5 prozentiger Schwefelsäure gekocht, worauf man einen Wasserdampfstrom zur Entfernung des zugehörigen Phenols durchleitete. Aus dem festen Rückstand erhielt man nun das gewünschte Nitroamin durch Krystallisation aus Alkohol in dunkelroten Nadeln vom Schmelzp. 115°.

0,0932 g gaben 6,8 ccm Stickgas bei 20° und 758 mm Druck.
0,1320 g „ 0,0745 AgBr.

	Ber. für $C_{14}H_{13}O_2N_2Br$	Gef.
N	8,33	8,32
Br	23,72	24,02

Das hieraus durch Reduktion mit salzsaurem Zinnchlorür entstehende **5-Brom-4'-äthoxy-2-amino-diphenylamin** (Formel I in Abschn. 11) konnte im Gegensatz zu dem so leicht krystallisierenden *o*-Semidin, das durch Umlagerung des 4-Brom-4'-äthoxy-hydrazobenzols gewonnen war (vgl. Abschn. 13 u. 14), nicht in krystallisierter Form erhalten werden.

Es wurde durch ein Azimid — *1-[p-Äthoxyphenyl]-6-brom-benztriazol*



— charakterisiert. Dieses krystallisiert aus Ligroin in weißen Nadeln und schmilzt bei 129°; durch viermaliges Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt nicht über diese Zahl. Es ist also verschieden von dem in Abschn. 14 beschriebenen Azimid.

0,1314 g gaben 15,9 ccm Stickgas bei 28° und 758 mm Druck.
0,1352 g „ 0,0806 AgBr.

	Ber. für $C_{14}H_{12}ON_3Br$	Gef.
N	13,23	13,38
Br	25,13	25,37

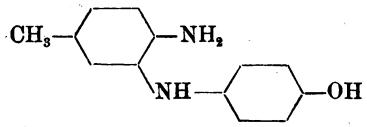
Digitized by Google

Desgleichen zeigte sich die Verschiedenheit an dem *Salicylaldehydderivat*, das in langen rotgelben Nadeln krystallisiert und bei 146—147° schmilzt.

4. Umlagerung des 4-Methyl-4'-acetoxyhydrazobenzols.

16) Die Versuche wurden in diesem Fall nicht an der Hydrazoverbindung, sondern an der entsprechenden Azoverbindung — dem Acetyl-p-toluolazophenol $CH_3.C_6H_4.N{:}N.C_6H_4.O.CO.CH_3$, das schon von H. Goldschmidt und Brubacher[1]) beschrieben worden ist, — angestellt. Sie sind von Herrn H. Tigges ausgeführt und in seiner Dissertation ausführlich mitgeteilt; auf diese Dissertation[2]) sei bezüglich präparativer Einzelheiten und analytischer Belege verwiesen.

Ihr Ergebnis besteht darin, daß ein *o*-Semidin gebildet wird, welches dem *p*-Toluolhydrazophenol isomer ist, also unter Umlagerung und unter gleichzeitiger Verseifung der Acetoxyl- zur Hydroxylgruppe entstanden ist. Nach seiner Entstehung kommen für dieses *o*-Semidin zwei Strukturmöglichkeiten in Betracht:

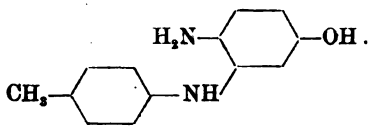
I 

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 2310 (1891). — Zur Konstitution vgl.: Jacobson und Tigges, diese Annalen **303**, 341 (1898). — H. Goldschmidt, Löw-Beer, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1107 (1905). — Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2159 (1907). Diese Annalen **360**, 17 (1908). — Dem von Goldschmidt u. Brubacher [Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 2311 (1891)] beschriebenen Isomeren des Acetyl-p-toluolhydrazophenols $C_{15}H_{16}O_2N_2$ (erhalten durch Reduktion des Acetyl-p-toluolazophenols mit Zinkstaub und Schwefelsäure) sind wir bei unseren Versuchen nicht begegnet; die dafür von den genannten Autoren aufgestellte Formel eines 5'-Methyl-5-oxy-2-amino-2'-acetamino-diphenyls kann jedenfalls nach den heute vorliegenden Erfahrungen nicht mehr aufrecht erhalten werden.

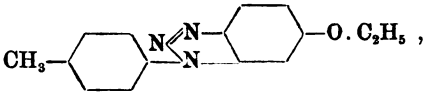
[2]) „Über Reduktion von acetylierten *p*-Oxyazokörpern" (Heidelberg 1896), S. 7—9, 20—32.

Digitized by Google

und

II 

Auf zwei Wegen konnte die Richtigkeit der Formel I bewiesen werden. Träfe nämlich die Formel II zu, so müßte das Azimid der Verbindung bei der Äthylierung das gleiche äthoxylhaltige Azimid III geben, das aus

III 

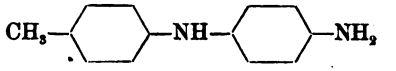
dem Umlagerungsprodukt des p-Toluolhydrazophenetols entsteht, für welches in Abschn. 8—10 dieser Abhandlung die Struktur des 4'-Methyl-5-äthoxy-2-amino-diphenylamins nachgewiesen ist; das äthylierte Azimid erwies sich aber als durchaus verschieden von dieser schon in einem früheren Teil meiner Untersuchungen beschriebenen Verbindung[1]). Sodann konnte das *o*-Semidin durch Spaltung mit Salzsäure in Hydrochinon und 3,4-Diaminotoluol zerlegt werden — ein Verlauf, der bei Annahme der Formel I ohne weiteres verständlich, bei Formel II aber unmöglich erscheint. Das *o*-Semidin ist daher gemäß Formel I als *5-Methyl-4'-oxy-2-amino-diphenylamin* aufzufassen.

Aber daneben entsteht in reichlichem Betrage ein *p*-Semidin. Da wir von einem zweifach *p*-substituierten Hydrazokörper (Substituenten: CH_3 und $O.CO.CH_3$) ausgegangen waren, konnte ein solches nur durch völlige Abstoßung eines Parasubstituenten gebildet sein. Die Abstoßung von Methyl konnte kaum in Betracht kommen. Bei der Untersuchung des *p*-Acetoxyazobenzols aber war schon die merkwürdige Feststellung gemacht worden, daß die Acetoxylgruppe im Gegensatz zur Äthoxyl- und Hydroxylgruppe leicht abgestoßen wird[2]); dies gab sich

[1]) Diese Annalen **287**, 178 (1895).
[2]) Diese Annalen **303**, 300, 343 (1898).

Digitized by Google

dort durch Bildung von Benzidin kund. Hier konnte ein analoger Vorgang zum *p*-Semidin der Formel IV (s. u.) führen; und in der Tat erwies sich das entstandene

IV 

p-Semidin durch seine empirische Zusammensetzung und durch seine Eigenschaften als *4'-Methyl-4-amino-diphenylamin*, das schon früher von Reichold[1]) aus Phenyl-p-tolylamin durch einander folgende *N*-Nitrosierung, Umlagerung (nach O. Fischer und Hepp) und Reduktion erhalten worden war.

17) Die *Umlagerung* wurde unter den Bedingungen vollzogen, die früher für Acetyl-p-oxyazobenzol angegeben sind[2]). Nach eintägigem Stehen der aus 10 g Acetyl-p-toluolazophenol und 60 g Zinnchlorürlösung erhaltenen Reaktionslösung findet man eine kleine Menge eines Zinndoppelsalzes abgeschieden, aus dessen wäßriger Lösung man durch Entzinnen mit Schwefelwasserstoff, Einengen im Kohlendioxydstrom und Versetzen mit gesättigter Natriumsulfitlösung das *o*-Semidin in krystallisierter Form erhält.

Die von diesem Zinndoppelsalz abfiltrierte saure zinnhaltige Lösung wurde mit Natronlauge partiell neutralisiert, wodurch ein brauner harziger Niederschlag entsteht. Er wurde nach eintägigem Stehen von der Mutterlauge getrennt, die nur Spaltungsprodukte (Toluidin und Aminophenol) enthält, und dann in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst. Beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich nun das salzsaure *p*-Semidin zinnfrei in Krystallform ab; in der zinnhaltigen Lösung steckt noch eine erhebliche Menge *o*-Semidin, die sich aus ihr durch die oben angegebenen Operationen (Entzinnen usw.) gewinnen läßt.

---

[1]) Diese Annalen **255**, 166 (1889).
[2]) Diese Annalen **303**, 341 (1898).

Digitized by Google

In dieser Weise gelang eine so gut wie vollständige Aufarbeitung; denn es ergab sich, daß

31,2 Proz. des Azokörpers zu *o*-Semidin umgelagert,
24,2 „ „ „ „ *p*- „ „ ,
38,6 „ „ „ gespalten

werden, wodurch für 94 Proz. der Nachweis ihres Schicksals erbracht ist. Das *o*-Semidin war in freiem Zustand vor dem Umkrystallisieren, das *p*-Semidin als salzsaures Salz (vgl. oben) gewonnen; der Spaltungsbetrag wurde durch Wägung des salzsauren Toluidins ermittelt[1]).

18) Das *o*-Semidin — **5-Methyl-4'-oxy-2-aminodiphenylamin** $C_{13}H_{14}ON_2$ (Formel I in Abschn. 16) — krystallisiert aus Benzol in weißen glänzenden Nadeln, schmilzt bei 137° und färbt sich an der Luft bald rötlich. Es löst sich leicht in Alkohol und Äther, schwer in Benzol und heißem Wasser, sehr wenig in Ligroin. Von stark verdünnter Natronlauge wird es leicht aufgenommen; die alkoholische Lösung ist anfangs farblos, färbt sich jedoch sehr rasch violettblau und darauf braun unter Abscheidung eines schmutzigen Niederschlags. In Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure gelöst, gibt das *o*-Semidin mit einem Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung eine hellgelbbraune, nach einiger Zeit dunkelrot werdende Färbung und nach längerem Stehen dunkle Flocken; oxydiert man etwas größere Mengen mit Eisenchlorid[2]) und äthert dann die wäßrige Flüssigkeit aus, so hinterläßt der Äther beim Verdunsten eine braune Masse von starkem Chinongeruch.

Die *o*-Semidinnatur wurde — abgesehen von dem unten beschriebenen Azimid — noch durch Kondensation mit Benzil zu einer Stilbazoniumbase bestätigt, welche zwar nicht in reinem Zustand gewonnen wurde, aber als solche durch die charakteristischen Reaktionen[3]) sich zu erkennen gab.

[1]) Vgl. diese Annalen **303**, 343 (1898).

[2]) Unter den diese Annalen **287**, 136 (1895) angegebenen Bedingungen.

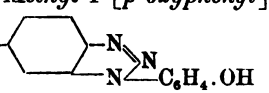
[3]) Vgl. diese Annalen **287**, 134 (1895).

Digitized by Google

Die in Abschn. 16 erwähnte Spaltung wurde durch sechsstündiges Erhitzen von 5 g *o*-Semidin mit 12,5 ccm konz. Salzsäure und 12,5 ccm Wasser in einer mit Kohlendioxyd gefüllten Bombe auf 150—160° bewirkt.

Die hiernach erhaltene saure Lösung schüttelte man mehrmals mit kleinen Mengen Äther (A) aus; dann machte man sie stark alkalisch und schüttelte wieder mit Äther (B) aus. Die ätherische Lösung A hinterließ Hydrochinon, identifiziert durch den Schmelzpunkt 169° (nach dem Umkrystallisieren aus Benzol), die Reduktion von ammoniakalischer Silberlösung und die Entwickelung starken Chinongeruchs bei Behandlung mit Chromsäuregemisch. Der Rückstand der ätherischen Lösung B wurde durch Destillation unter 25 mm Druck gereinigt und erwies sich als 3,4-Diamino-toluol (Schmelzp. 88,5°); dieses wurde noch durch Kondensation mit Phenanthrenchinon in Toluphenanthrazin[1]) übergeführt, dessen Vorliegen durch den Schmelzp. 215,5—216,5°, die Rotfärbung mit Salzsäure und durch Stickstoffbestimmung bestätigt wurde.

Wenn man eine $^1/_{10}$ prozentige Lösung des *o*-Semidins (1 Molgew.) in sehr verdünnter Salzsäure (3 Molgew. HCl) unter Kühlung allmählich mit 1 prozentiger wäßriger Nitritlösung (1 Molgew. $NaNO_2$) versetzt, entsteht infolge der Bildung des Azimids — *6-Methyl-1-[p-oxyphenyl]-benztriazol*

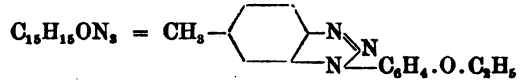
$C_{13}H_{11}ON_3$ = 

— eine braune Trübung. Man äthert aus, schüttelt die ätherische Lösung mit Wasser und einigen Tropfen Natronlauge, worin sich das Azimid in seiner Eigenschaft als Phenol löst, und fällt es durch Kohlendioxyd aus. Zur Reinigung wurde es mehrmals in verdünnter Natronlauge gelöst, durch CO_2 wieder gefällt und wiederholt aus verdünntem Alkohol krystallisiert. Es bildet gelblichweiße Blättchen, schmilzt bei 187,5—189,5° unter geringer Zersetzung und löst sich leicht in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol, nur wenig in Ligroin; auch löst es sich in konz. Salzsäure und wird durch Wasser wieder daraus abgeschieden.

[1]) Vgl. Hinsberg, diese Annalen 237, 341 (1887). — Boyd, Journ. chem. Soc. 65, 838 (1894).

Digitized by Google

Zur Äthylierung (vgl. Abschn. 16) wurde dieses Azimid (1 Molgew.) mit einer alkoholischen Lösung von Natrium ($1^1/_2$ Atomgew.) und Äthyljodid ($1^1/_2$ Molgew.) mehrere Stunden gekocht. Man goß dann in Wasser, dem etwas Natronlauge (zur Lösung von unäthyliert gebliebenen Azimid) zugefügt war, und reinigte den ausfallenden Azimidäthyläther durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol, dann aus Petroläther. Das *6-Methyl-1-[p-äthoxyphenyl]-benztriazol*



scheidet sich aus Alkohol in langgestreckten schiefwinkligen Tafeln mit abgestumpften Ecken (unter dem Mikroskop betrachtet) ab, schmilzt bei 91° und löst sich sehr leicht in Alkohol und Eisessig, etwas schwerer in Ligroin.

Durchaus verschieden davon ist das *1-[p-Tolyl]-6-äthoxy-benztriazol*[1]) der Formel III (Abschn. 16), das zum Vergleich nochmals aus *p*-Toluolhydrazophenetol hergestellt wurde. Es krystallisiert aus Alkohol in gleichseitigen rechtwinkligen Tafeln und schmilzt bei 115° (früher gefunden: 117°).

19) Das *p*-Semidin $C_{13}H_{14}N_2$ wurde mit dem von Reichold[2]) beschriebenen **4'-Methyl-4-amino-diphenylamin** (Formel IV in Abschn. 16) durch vollständige Analyse, seinen Schmelzpunkt (118—119°) und die Schmelzpunkte seines Benzaldehyd- und seines Salicylaldehydderivats (139 bzw. 142°) identifiziert. Seine verdünnte salzsaure Lösung wird durch einen Tropfen Natriumnitritlösung[3]) anfangs intensiv kirschrot, dann orangerot, schließlich goldgelb und bleibt hierbei völlig klar. Verdünnte Eisenchloridlösung erregt in der salz-

[1]) Diese Annalen 287, 178 (1895). — Zur Struktur vgl. Abschnitt 8 der vorliegenden Abhandlung.

[2]) Diese Annalen 255, 166 (1889).

[3]) Vgl. dazu diese Annalen 287, 130 (1895).

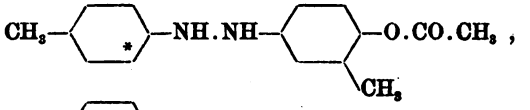
Digitized by Google

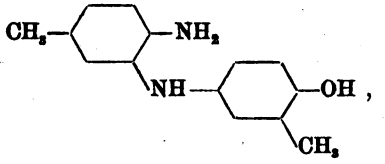
sauren Lösung eine blauviolette, allmählich in Fuchsinrot übergehende Färbung, die durch Zusatz von konz. Salzsäure in Gelb umschlägt. Eine ätherische Lösung — mit Bleisuperoxyd geschüttelt, dann filtriert — hinterläßt beim Verdunsten einen schmutzigroten Rückstand, der sich in Eisessig grünstichig-blauviolett löst. Kocht man das Amin mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, so entwickelt sich starker Chinongeruch.

5. Umlagerung des 3′,4-Dimethyl-4′-acetoxyhydrazobenzols.

20) Von dem im vorhergehenden Kapitel behandelten Falle unterscheidet sich das jetzt zur Besprechung gelangende Beispiel nur dadurch, daß der umzulagernde Hydrazokörper in dem Benzolkern, welcher die Acetoxylgruppe trägt, orthoständig zu dieser noch ein Methyl enthält. Die Untersuchung, welche in der Dissertation des Herrn J. Pelzer[1]) ausführlicher mitgeteilt ist — auf diese sei zur Ergänzung der Einzelheiten, auch bezüglich der analytischen Belege verwiesen — zeigte, daß durch diesen Unterschied der Verlauf der Reaktion qualitativ nicht verändert wird. Quantitativ erschien die *o*-Semidinbildung ein wenig begünstigt.

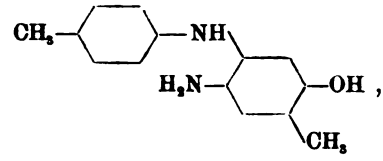
Es entstand also unter Verseifung der Acetoxylgruppe ein *o*-Semidin, für welches nach seiner Bildung aus dem Hydrazokörper der Formel I (s. u.) die drei Formeln II, III und IV in Betracht gezogen werden

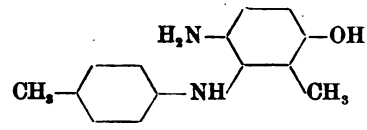
I 

II 

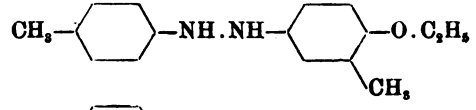
[1]) „I. Über Semidinumlagerung von acetylierten Paraoxyazoverbindungen. — II. Kryoskopische Untersuchungen über substituierte Säureanilide“ (Heidelberg 1897), S. 8—22.

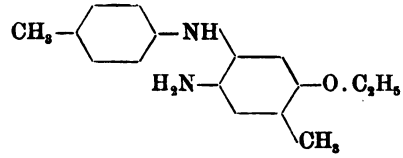
Digitized by Google

III 

IV 

könnten. Von ihnen ist IV wegen der Nachbarstellung von 4 Substituenten in einem Benzolkern sehr unwahrscheinlich. Aus demselben Grunde wurde für das aus *p*-Toluolhydrazo-*o*-kresetol — dem der Formel I analogen Äthyläther V — hervorgehende *o*-Semidin die Formel VI geschlossen[1]), welche den Äthyläther von III darstellt.

V 

VI 

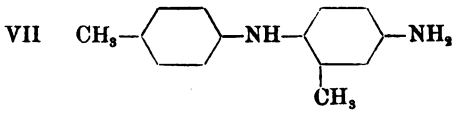
Wenn man diese Art der Schlußfolgerung zuläßt, müßte man erwarten, daß — sofern bei der *o*-Semidinbildung der Hydrazokörper I ein Wasserstoffatom aus dem mit Acetoxyl und Methyl zugleich beladenen Benzolkern austreten läßt — das entstehende *o*-Semidin die Struktur III besitzt und durch Äthylieren in das aus V sich bildende *o*-Semidin VI überführbar ist. Der Versuch, der aus praktischen Gründen nicht am Semidin selbst, sondern an seinem Methenylderivat ausgeführt wurde (vgl. Abschn. 23 und 24), zeigte aber, daß die Äthylierung zu einem anderen Äthyläther führt. Hierdurch wird bestätigt, daß — wie nach der Untersuchung des niedrigeren Homologen (Abschn. 16) zu erwarten war — auch hier der Hydrazokörper

[1]) Diese Annalen 287, 203 (1895).

Digitized by Google

(I, s. o.) dasjenige Wasserstoffatom, das für die *o*-Semidinbildung aus einem Benzolkern zum Stickstoff der Hydrazogruppe wandern muß, aus dem acetoxylfreien Kern hergibt (also aus der in Formel I mit * bezeichneten Stelle), und daß dem *o*-Semidin die Formel II des *3', 5-Dimethyl-4'-oxy-2-amino-diphenylamins* zukommt.

Das durch vollständige Abstoßung des Acetoxyls zustande kommende *p*-Semidin kann seiner Bildung zufolge nur die Formel VII:

VII 

des *2,4'-Dimethyl-4-amino-diphenylamins* besitzen.

21) Als *Ausgangsmaterial* für die Versuche diente auch hier nicht der Hydrazokörper (s. Formel I in Abschn. 20), sondern der entsprechende Azokörper, das **3', 4-Dimethyl-4'-acetoxy-azobenzol** $C_{16}H_{16}O_2N_2 = CH_3 . C_6H_4 . N_2 . C_6H_3(CH_3).O.CO.CH_3$. Es wurde aus 20 g *p*-Toluolazo-*o*-kresol[1]) durch 2—3 stündiges Kochen mit 10 g entwässertem Natriumacetat und 35 g Essigsäureanhydrid gewonnen, krystallisiert aus Alkohol in dicken Blättchen, aus Ligroin in warzenförmigen Aggregaten von feinen Nädelchen, schmilzt bei 65—66° und löst sich leicht in absolutem Alkohol und Äther, schwerer in Ligroin und Benzol.

22) Zur *Umlagerung* wurden je 10 g dieses fein gepulverten und sorgfältig getrockneten Stoffs in je 60 ccm Zinnchlorürlösung (aus 100 ccm 38 prozentiger Salzsäure und 40 g Zinnchlorür) nach und nach im Verlaufe einer Stunde unter fortwährendem energischen Schütteln eingetragen, wobei man Sorge trug, daß die Temperatur nicht über 35° stieg. Nach etwa 20 stündigem Stehen ließ man — unbekümmert um etwaige Ausscheidung von Zinndoppelsalzen — unter fortwährendem Um-

[1]) Nölting u. Werner, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 3261 (1890).

Digitized by Google

rühren und sorgfältiger Eiskühlung allmählich 23,1 ccm Natronlauge vom spez. Gew. 1,36 hinzufließen. Man ließ nun die noch saure Lösung einige Zeit stehen und dekantierte schließlich die klar gewordene Flüssigkeit, welche die Spaltungsprodukte und wenig *p*-Semidin enthält, von einem harzigen Zinndoppelsalz.

Das ausgeschiedene Zinndoppelsalz wurde in etwa 35 ccm heißen Wassers gelöst. Beim Erkalten krystallisiert das salzsaure Salz des *p*-Semidins zinnfrei in glänzenden Blättchen aus; durch vorsichtigen Zusatz von Wasser kann man noch einen weiteren (geringeren) Anschuß dieser Krystalle gewinnen. Die von dem salzsauren *p*-Semidin filtrierte Lösung lieferte, nachdem sie in üblicher Weise durch Schwefelwasserstoff entzinnt war, durch Zusatz eines geringen Überschusses von möglichst konzentrierter Natriumsulfitlösung das freie *o*-Semidin. Es scheidet sich zunächst milchig ab, wird aber nach längerem Stehen oder sofort bei kräftigem Umschütteln in Form einer harzigen Masse erhalten, die als zähe klebrige Paste aus der gekühlten Flüssigkeit mit einem Spatel entfernt werden kann.

Der Spaltungsbetrag wurde durch Wägung des mit Wasserdampf übergetriebenen *p*-Toluidins (als Hydrochlorid) ermittelt, das *p*-Semidin als Hydrochlorid, das *o*-Semidin im Zustand jener Paste gewogen. Es ergab sich, daß

etwa 40 Proz. des Azokörpers zu *o*-Semidin umgelagert,
„ 16 „ „ „ „ *p*- „ „ ,
„ 38 „ „ „ gespalten

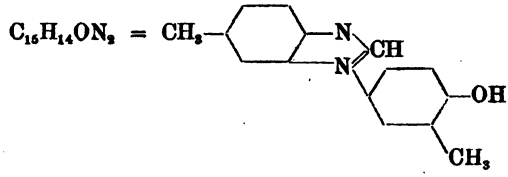
waren.

23) Das *o*-Semidin selbst — **3',5-Dimethyl-4'-oxy-2-amino-diphenylamin** (vgl. Abschn. 20) — in analysenfähiger Form zu erhalten, gelang nicht; auch bei den sehr leicht löslichen Salzen mit Salzsäure und Schwefelsäure wurde kein besserers Resultat erzielt. Seine Natur als hydroxylhaltiges *o*-Semidin gab sich aber darin zu erkennen, daß es leicht löslich in verdünnten

Digitized by Google

Alkalien ist und daraus durch Kohlendioxyd wieder ausgefällt wird, und daß seine angesäuerte Lösung mit Natriumnitrit sich zuerst dunkelviolett färbt und dann sofort sich trübt.

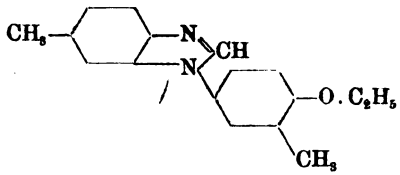
Analysiert (in bezug auf C, H und N) wurde es in Form seines Methenylderivats — *1-[m-Methyl-p-oxyphenyl]-6-methyl-benzimidazol*



—, das aus der rohen Paste (s. Abschn. 22) durch sechsstündiges Kochen mit wasserfreier Ameisensäure hergestellt wurde. Man setzte zu der rotbraun gefärbten Lösung viel Wasser und etwas Salzsäure hinzu, wobei eine Trübung entstand und nach kräftigem Schütteln Abscheidung von Verunreinigungen in harziger Form erzielt wurde. Die hiervon filtrierte klare Lösung wurde fraktioniert mit Sodalösung gefällt; die erste Fällung ist noch unrein, während nachher eine leicht krystallinisch werdende Fraktion gewonnen wird. Das Methenylderivat krystallisiert aus heißem Alkohol bei vorsichtigem Zusatz von Wasser in glänzenden Blättchen, schmilzt bei 196—197° und löst sich leicht in Äther. In verdünnten Alkalien erweicht es zuerst und geht dann farblos in Lösung; durch Kohlendioxyd wird es daraus wieder gefällt. Aus seiner Lösung in verdünnter Salzsäure wird durch weiteren Zusatz von Salzsäure das Hydrochlorid in weißen Blättchen ausgeschieden. Das Nitrat ist in Wasser sehr schwer löslich.

Die Äthylierung dieses Methenylderivats geht beim Kochen in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat und Äthyljodid leicht von statten. Das freie *1-[m-Methyl-p-äthoxyphenyl]-6-methyl-benzimidazol*

Digitized by Google

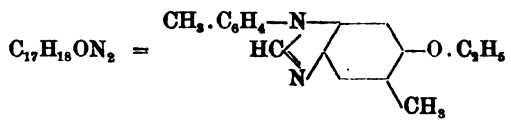


konnte trotz vieler Versuche nicht zum Krystallisieren gebracht werden. Sehr schön krystallisierte aber aus heißem Wasser in feinen, wohlausgebildeten, rhombisch zugeschärften, langen Nadeln das Hydrochlorid, für welches die Analysen (N und Cl) die Formel $C_{17}H_{18}ON_2 + HCl$ bestätigten. Auch das in heißem Alkohol schwer lösliche Pikrat wurde krystallisiert — in flachen Prismen vom Schmelzp. 186—187° — erhalten, seine Zusammensetzung $C_{17}H_{18}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$ durch Stickstoffbestimmung kontrolliert.

24) Aus den im Abschn. 20 dargelegten Gründen wurde zum Vergleich das aus *p*-Toluolhydrazo-*o*-kresetol hervorgehende *o*-Semidin — *4,4'-Dimethyl-5-äthoxy-2-amino-diphenylamin*, Formel VI (Abschn. 20) —, das schon früher beschrieben worden ist[1]), von neuem hergestellt.

Hierbei wurde für das an der Luft leicht veränderliche Amin ein höherer Schmelzpunkt — 89—90° — beobachtet als früher (76°). Daher wurde die Zusammensetzung $C_{16}H_{20}ON_2$ nochmals durch Stickstoffbestimmung kontrolliert. Zudem wurden für sein Schwefelkohlenstoffderivat und die ihm zugehörige Stilbazoniumbase die früheren Angaben genau bestätigt gefunden.

Aus diesem Semidin wurde nun durch Kochen mit Ameisensäure sein Methenylderivat — *5-Methyl-1-[p-tolyl]-6-äthoxy-benzimidazol*



— bereitet. Im Gegensatz zu dem krystallisationsträgen Isomeren, das am Schluß des Abschn. 23 beschrieben ist, krystallisierte es außerordentlich leicht aus ver-

[1]) Diese Annalen 287, 201—203 (1895).

Digitized by Google

dünntem Alkohol in feinen Nadeln, die sich zu strahligen Aggregaten anordnen; es schmilzt bei 102,5°. Sein Hydrochlorid ist in Salzsäure schwer löslich, sein Nitrat schon in Wasser schwer löslich. Sein Pikrat krystallisiert in Nadeln und schmilzt bei 228°, also etwa 40° höher als das Pikrat jener äthylierten Methenylverbindung, zu deren Vergleich die Versuche unternommen wurden.

Die Verschiedenheit der beiden äthoxylhaltigen Methenylverbindungen erhellt daraus deutlich. Zudem sei noch hervorgehoben, daß jene krystallisationsträge harzige Methenylverbindung, welche das Pikrat vom Schmelzp. 186—187° liefert, tagelang mit Kryställchen der bei 102,5° schmelzenden, eben beschriebenen Methenylverbindung in Berührung gelassen wurde und auch hierbei keine Neigung zur Krystallisation zeigte.

25) Das *p*-Semidin, das bei der in Abschn. 22 geschilderten Aufarbeitung als wohl krystallisiertes, in Wasser schwer lösliches Hydrochlorid erhalten wurde, krystallisiert auch in freiem Zustand — durch Natriumsulfit aus der Lösung des Hydrochlorids in viel Wasser abgeschieden — leicht. Die vollständige Analyse (C, H, N) führte zur sauerstofffreien Formel $C_{14}H_{16}N_2$ des **2,4'-Dimethyl-4-amino-diphenylamins** (s. Formel VII in Abschnitt 20). Aus Ligroin wird es in feinen glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 78,5° erhalten; es ist — außer in den üblichen organischen Lösungsmitteln — auch in heißem Wasser löslich und mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Seine verdünnte salzsaure Lösung gibt mit einem Tropfen Eisenchlorid eine violettrote Färbung, die auf Zusatz von konz. Salzsäure erst nach längerem Stehen verschwindet. Natriumnitrit läßt in der verdünnten salzsauren Lösung eine tief karminrote Färbung entstehen, die langsam verblaßt und schließlich durch grünliches Orange in lichtes Hellgelb übergeht. Wie hierdurch die *p*-Semidin-Natur angezeigt wird, so auch durch das Verhalten des freien Amins beim Schütteln mit

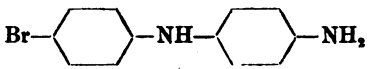
Digitized by Google

Bleisuperoxyd in ätherischer Lösung; die Lösung färbt sich tief gelb und hinterläßt beim Verdunsten einen roten Rückstand, dessen tief blauviolette Eisessiglösung durch Zinkstaub entfärbt wird. Die schwefelsaure Lösung des Amins, mit Kaliumdichromat gekocht, zeigt deutlich den stechenden Chinongeruch.

Endlich wurde noch das *Salicylaldehydderivat* $C_{21}H_{20}ON_2 = CH_3.C_6H_4.NH.C_6H_3(CH_3).N:CH.C_6H_4.OH$ dargestellt und in seiner Zusammensetzung durch Stickstoffbestimmung bestätigt. Es krystallisiert aus Alkohol in Nadeln, schmilzt bei 116,5° und wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wieder gespalten.

6. Umlagerung des 4-Brom-4'-acetoxy-hydrazobenzols.

26) Auch dieses Beispiel läßt die Leichtigkeit hervortreten, mit der bei der Hydrazoumlagerung die paraständige Acetoxylgruppe vollständig abgestoßen wird. Denn als Umlagerungsprodukt wurde ein *p*-Semidin erhalten, für das nach seiner Zusammensetzung und Entstehung nur die Formel:



des *4'-Brom-4-amino-diphenylamins* in Betracht gezogen werden kann. Freilich bildet es sich nur in geringer Menge (isoliert wurden etwa 5 Proz.); denn trotz vorsichtiger Reduktion wurden mindestens etwa 70 Proz. des 4-Brom-4'-acetoxy-azobenzols, das als Ausgangsmaterial diente, gespalten.

Daneben wurden Anzeichen für die Bildung eines *o*-Semidins beobachtet.

Die Versuche sind ebenso, wie diejenigen des vorigen Kapitels, von Herrn J. Pelzer ausgeführt und in seiner Dissertation[1]) eingehender beschrieben.

---

[1]) Vgl. die in Fußnote 1, S. 177 zitierte Dissertation, S. 3—8.

Digitized by Google

27) Die *Umlagerung* wurde — unter Anwendung von 4-Brom-4'-acetoxy-azobenzol[1]) — in derselben Weise vorgenommen, wie dies in Abschn. 22 für 3',4-Dimethyl-4'-acetoxy-azobenzol angegeben ist. Der Azokörper löst sich dabei nicht völlig auf, sondern es schied sich beim Eintragen jeder Portion sofort ein grauer krystallinischer Niederschlag ab, der sich beim Stehen über Nacht noch vermehrte. Er besteht zum größten Teil aus dem Zinndoppelsalz des durch Spaltung gebildeten *p*-Bromanilins, enthält aber als Beimengung geringe Mengen eines *o*-Semidins; denn aus der nach dem Entzinnen daraus mit Natriumsulfit ausgefällten Aminfraktion konnte durch Kochen mit Benzil und einigen Tropfen Salzsäure in alkoholischer Lösung und übliche Aufarbeitung[2]) ein Präparat vom allgemeinen Verhalten der Stilbazoniumbasen erhalten werden.

Die von diesem ersten Zinndoppelsalz-Anschuß befreite Mutterlauge wurde mit zwei Drittel ihres Volums Wasser versetzt, wodurch Abscheidung eines zweiten Zinndoppelsalz-Anschusses in bedeutender Menge erzielt wurde. Man löste es in wenig heißem Wasser, versetzte die Lösung mit Natronlauge bis zur Auflösung der Zinnhydroxyde und schüttelte dann mehrfach mit Äther aus. Der Äther hinterläßt nach dem Abdestillieren das *p*-Semidin, das durch Krystallisation aus Ligroin gereinigt wird. Die Ausbeute an *p*-Semidin betrug indessen kaum 5 Proz. des angewendeten Azokörpers.

28) Das *p*-Semidin — **4'-Brom-4-amino-diphenylamin** — krystallisiert aus Ligroin in farblosen derben Nadeln, schmilzt bei 93,5° und färbt sich bei längerem Liegen an der Luft bräunlich. Sein Hydrochlorid ist sehr schwer löslich in Wasser, ebenfalls sein Sulfat.

---

[1]) Vgl. Hewitt, Moore, Pitt, Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2116 (1898).

[2]) Vgl. diese Annalen 287, 134—135 (1895).

Digitized by Google

0,1714 g gaben 17,15 ccm Stickgas bei 26° u. 750 mm Druck.
0,0859 g „ 0,0610 AgBr.

	Ber. für $C_{12}H_{11}N_2Br$	Gef.
N	10,67	10,96
Br	30,38	30,21

Als *p*-Semidin erwies es sich durch die folgenden Reaktionen:

Die verdünnte salzsaure Lösung gibt mit einem Tropfen Nitritlösung eine dunkelrote Färbung, die durch Orange in Hellgelb übergeht, während die Flüssigkeit klar bleibt. Mit Eisenchlorid gibt sie zuerst eine blauviolette Färbung, die in Kirschrot umschlägt; durch Zusatz von konz. Salzsäure tritt dann Entfärbung ein. Die schwefelsaure Lösung entwickelt beim Kochen mit Kaliumdichromat starken Chinongeruch. Die ätherische Lösung färbt sich auf Zusatz von Bleisuperoxyd hellgelb und hinterläßt dann einen Rückstand, dessen Eisessiglösung rotviolett ist und durch Zinkstaub entfärbt wird.

Sodann wurde noch das *Salicylaldehydderivat* $Br.C_6H_4.NH.C_6H_4.N{:}CH.C_6H_4.OH$ hergestellt, das aus Alkohol in gelben Blättern anschießt und bei 172° schmilzt.

0,1758 g gaben 11,9 ccm Stickgas bei 19° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{15}ON_2Br$	Gef.
N	7,65	7,75

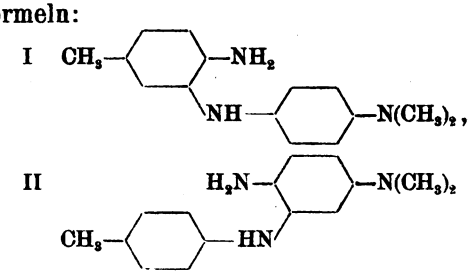
Über 4'-Brom-4-amino-diphenylamin liegen schon Angaben[1]) vor, nach denen es bei 79° bzw. 75,5—76° schmelzen soll; es war aber nur als Nebenprodukt in äußerst geringen Mengen erhalten worden, die genügende Reinigung wohl nicht zuließen. Abgesehen von dem höheren Schmelzpunkt (93°), der sich daraus erklärt, daß das an der Luft veränderliche Amin, da es uns in etwas größerer Menge zur Verfügung stand, besser gereinigt werden konnte, stimmen die obigen Beobachtungen mit den früheren Befunden überein.

[1]) Jacobson u. Grosse, diese Annalen **303**, 329—330 (1898). — Bamberger, Ham, diese Annalen **382**, 112 (1911).

Digitized by Google

7. Umlagerung des 4-Methyl-4′-dimethylamino-hydrazobenzols.

29) Die Umlagerung des in der Überschrift genannten Hydrazokörpers wurde durch direkte Reduktion des entsprechenden Azokörpers (p-Toluolazodimethylanilin) mit Zinnchlorür und Salzsäure ausgeführt und ergab in reichlicher Menge (neben Spaltungsprodukten) ein isomeres Amin, das sich durch seine Reaktionen als *o*-Semidin erwies. Unter den beiden hiernach möglichen Formeln:



wurde die erste als zutreffend erkannt; denn das erhaltene *o*-Semidin konnte durch Erhitzen mit Salzsäure im Einschlußrohr (unter Abspaltung des Dimethylaminrestes) in 3,4-Diamino-toluol und Hydrochinon zerlegt werden. Es wurden keine Anzeichen beobachtet, daß sich daneben das *o*-Semidin der Formel II bildet.

Die Versuche sind von meinem Schüler Herrn D. R. Boyd ausgeführt und von ihm bereits mit meinem Einverständnis ausführlich in der Zeitschriftenliteratur beschrieben. Auf diese Veröffentlichung[1]) sei daher bezüglich des Ganges der Untersuchung und der Eigenschaften des Semidins und seiner Derivate verwiesen.

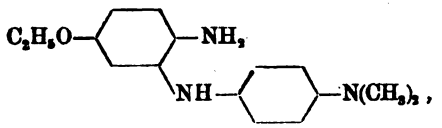
8. Umlagerung des 4-Äthoxy-4′-dimethylamino-hydrazobenzols.

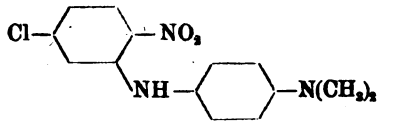
30) Die Untersuchung führte in diesem Fall zu einem völlig analogen Ergebnis, wie in dem Beispiel des vorangehenden Kapitels. Es entstand neben Spaltungs-

[1]) Journ. chem. Soc. **65**, 879 (1894).

Digitized by Google

produkten reichlich ein *o* Semidin, für das sich die Formel I (s. u.) als zutreffend erwies. Auch hier hatte

I 

II 

also nicht derjenige Benzolkern, welcher die basische Dimethylaminogruppe als Parasubstituenten enthält, das für die Sprengung der Hydrazogruppe nötige Wasserstoffatom hergegeben, sondern der andere Benzolkern, dessen Parasubstituent indifferenten Charakter (CH_3 in Kap. 7, C_2H_5O hier) besitzt.

Diese Struktur des *o*-Semidins wurde auf synthetischem Wege bewiesen. Durch Einwirkung von *p*-Aminodimethylanilin auf 1-Chlor-3,4-dinitro-benzol stellte man den Nitrokörper der Formel II (s. o.) dar; als man dann in II das Chlor durch Äthoxyl ersetzte und darauf die Nitrogruppe reduzierte, gelangte man zu einem Amin, das sich identisch erwies mit dem durch die Hydrazo-Umlagerung gebildeten *o*-Semidin.

Herr Wl. Sachs hat die Versuche ausgeführt und in seiner Dissertation[1]), welche die ausführliche Beschreibung und die analytischen Belege enthält, mitgeteilt.

31) Das als *Ausgangsmaterial* dienende *4-Äthoxy-4'-dimethylamino-azobenzol* $C_{16}H_{19}ON_3 = C_2H_5.O.C_6H_4.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ wurde in guter Ausbeute aus diazotiertem salzsauren *p*-Phenetidin und salzsaurem Dimethylanilin gewonnen, indem man die miteinander vereinigten Lösungen mit Natriumacetat versetzte. Es krystallisiert aus Benzol

[1]) „Über die Reduktion des Phenetolazodimethylanilins und des m-Xylolazodimethylanilins" (Bern 1895), S. 13—34.

Digitized by Google

in vierseitigen schiefwinkligen Täfelchen von glänzend brauner Farbe, schmilzt bei 149—150° und löst sich leicht in heißem Alkohol; von Eisessig wird es mit rotvioletter, von Salzsäure mit tiefvioletter Farbe aufgenommen. Das salzsaure Salz bildet nach dem Trocknen eine filzartige, aus mikroskopischen Härchen bestehende, intensiv metallglänzende, blaue Masse.

32) Zur *Umlagerung* wurden 5 g dieses Azokörpers (fein zerrieben) in 35 g schwach erwärmte salzsaure Zinnchlorürlösung (aus 40 g Zinnchlorür und 100 ccm Salzsäure von 38 Proz.), allmählich eingetragen. Die durch ausgeschiedenes Zinndoppelsalz getrübte Reaktionsmischung wurde dann in Wasser gelöst und mit einem Überschuß von Natronlauge versetzt. Hierauf schüttelte man mit Äther aus und destillierte den Rückstand der ätherischen Lösung, der in seinem Gewicht dem angewendeten Azokörper gleichkam, unter 32 mm Druck; zwischen 190° und 210° (Badetemperatur) destillierten die Spaltungsprodukte ab, während nun das Umlagerungsprodukt in öliger Form zurückblieb.

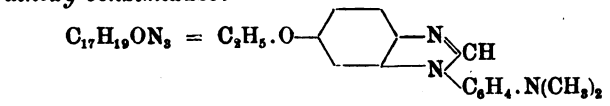
Unter diesen Bedingungen wurden annähernd 50 Proz. rohes Umlagerungsprodukt neben 50 Proz. Spaltungsprodukten erhalten. Führte man aber die Reduktion des Azokörpers in Gegenwart von Alkohol aus, so war die Spaltung viel bedeutender (gegen 70 Proz.).

33) Jenes ölige Umlagerungsprodukt enthält ein Amin — nach Formel I (Abschn. 30) als **5-Äthoxy-4'-dimethylamino-2-amino-diphenylamin** aufzufassen —, dessen Natur als *o*-Semidin durch die unten aufgeführten, aus dem Rohprodukt direkt gewonnenen, gut krystallisierbaren Derivate außer Zweifel gestellt wird. Aber es war selbst nicht zum Krystallisieren zu bringen. Diese Abneigung gegen die Krystallisation ist nicht allein auf Beimengungen zurückzuführen, die etwa außer ihm bei der Umlagerung entstehen (vgl. den letzten Absatz von Abschn. 34). Denn auch als es aus dem prächtig krystallisierten Salicylaldehydderivat (s. u.) durch Säure-

Digitized by Google

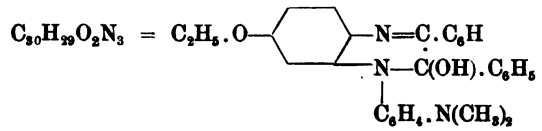
spaltung regeneriert wurde, kam es aus Ligroin der Hauptmenge nach harzig heraus; nur wenige Kryställchen schieden sich daneben ab, die zur Feststellung der Eigenschaften nicht genügten.

Das Methenylderivat — *1-[p-Dimethylaminophenyl]-6-äthoxy-benzimidazol*



— wurde durch 4stündiges Kochen jenes Rohproduktes mit 10 Tln. Ameisensäure bereitet. Nach dem Verdünnen mit Wasser, Alkalisieren mit Soda und Ausäthern kam es ölig aus seiner ätherischen Lösung heraus. Durch fraktionierte Fällung der alkoholischen Lösung mit Pikrinsäure schaffte man zunächst Verunreinigungen fort und erhielt dann das Pikrat in schönen grüngelben Nadeln. Als dieses Pikrat nun mit Ammoniak zersetzt wurde, krystallisierte die Methenylverbindung sofort aus Ligroin in Nädelchen. Sie schmilzt bei 141—143° und löst sich sehr leicht in verdünnter Salzsäure. In der salzsauren Lösung erzeugt Quecksilberchlorid zunächst eine Trübung; dann scheiden sich farblose Stäbchen eines Doppelsalzes ab, die sich zu baumartigen Gebilden vereinigen.

Die Stilbazoniumbase — *2,3-Diphenyl-1-[p-dimethylaminophenyl]-2-oxy-7-äthoxychinoxalindihydrid-(1,2)*



— wurde in üblicher Weise[1]) durch Kondensation mit Benzil bereitet. Die aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak ausgefällte Base wurde beim Auskochen mit Alkohol allmählich schwerer löslich. Sie krystallisiert aus Alkohol in feinen kanariengelben Nadeln, schmilzt bei 187—190° und löst sich schwer in Alkohol, Äther

[1]) Vgl. diese Annalen 287, 134 (1895).

Digitized by Google

und Ligroin, leicht dagegen in Chloroform. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit prächtig karminroter Farbe, die auf Wasserzusatz plötzlich in Gelb umschlägt.

Als man das rohe Umlagerungsprodukt (1 Tl.) mit 10 Tln. Alkohol und 0,5 Tln. Salicylaldehyd 4 Stunden unter Durchleiten von Kohlendioxyd auf dem Wasserbade erhitzt hatte, schied sich beim Abkühlen eine krystallinische Kruste ab, die teils aus goldgelben Blättchen, teils aus schmutzigweißen Krystallwarzen bestand. Der gelbe Stoff ließ sich vermöge seiner erheblich größeren Löslichkeit in warmem Alkohol leicht von dem weißen trennen. Er erwies sich als ein Salicylaldehydderivat, während der weiße Stoff das dazu gehörige Salicylsäurederivat ist. Dieses gegenseitige Verhältnis wird dadurch bewiesen, daß der gelbe Stoff beim Kochen in Alkohol mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd unter Schwärzung des Quecksilberoxyds und Entfärbung seiner gelben Lösung in den weißen Stoff übergeführt wird[1]).

Das *Salicylaldehydderivat* $C_{23}H_{25}O_2N_3$ krystallisiert aus Alkohol in prachtvollen goldgelben Blättchen mit grünem metallischem Reflex, schmilzt bei 141,5—142,5° und löst sich leicht in warmem Alkohol mit goldgelber Farbe, auch in Äther sehr leicht, schwerer in Ligroin. Erwärmt man seine gelbe Lösung in verdünnter Schwefelsäure, so wird sie farblos, indem der Geruch des Salicylaldehyds auftritt. Das nach dem Abtreiben des Aldehyds mit Wasserdampf durch Soda abgeschiedene *o*-Semidin war — wie schon oben erwähnt ist — nicht zum Krystallisieren zu bringen; an der so erhaltenen Probe wurde indes noch das charakteristische Verhalten der salzsauren Lösung gegen Eisenchlorid beobachtet, das auch das einfachste äthoxylhaltige *o*-Semidin auszeichnet[2]): zunächst intensive Rotfärbung, die nach Zusatz von konz. Salzsäure in Violett umschlägt.

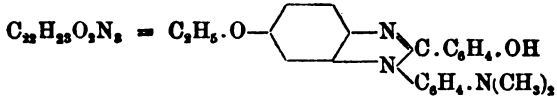
Das Salicylsäurederivat — *1-[p-Dimethylaminophenyl]-2-[o-oxyphenyl]-6-äthoxy-benzimidazol*

---

[1]). Vgl. dazu diese Annalen **303**, 303—304 (1898).

[2]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 996 (1892).

Digitized by Google



— krystallisiert aus Benzol in weißen glänzenden Nadeln, schmilzt bei 182—183° und ist in Alkohol und Äther schwer, in Benzol leicht löslich. Es löst sich in Mineralsäuren ohne Färbung; kocht man diese Lösung, so wird ein Geruch nicht wahrgenommen, und man erhält bei nachherigem Neutralisieren mit Soda die Verbindung unverändert zurück. Sie ist also im Gegensatz zum Aldehydderivat durch Säuren nicht spaltbar.

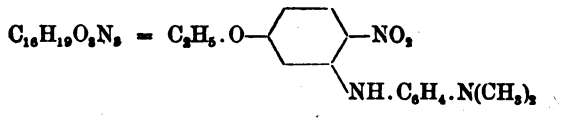
34) Für den *Strukturnachweis* wurde, wie in Abschn. 30 angekündigt ist, zunächst das *5-Chlor-4'-dimethylamino-2-nitro-diphenylamin* $C_{14}H_{14}O_2N_3Cl$ (Formel II in Abschn. 30) dargestellt. Die Reaktion des 1-Chlor-3,4-dinitro-benzols (1 Molgew.) mit *p*-Aminodimethylanilin (3 Molgew.) verläuft viel heftiger, als die entsprechende Reaktion mit Monaminen[1]); sie muß sehr vorsichtig gehandhabt werden, wenn sie nicht gar zu stürmisch werden soll. Man erwärmte das Gemisch im lauwarmen Wasserbade, bis ein in das Gemisch eingesetztes Thermometer durch rasches Steigen den Beginn der Reaktion anzeigte; dann mäßigte man sie durch sofortiges Einstellen des Kolbens in Eiswasser. Nach kurzer Zeit war das Gemisch nun erstarrt. Durch verdünnte Essigsäure löste man darauf das unveränderte Aminodimethylanilin und dessen Diazoaminoderivat. Der in verdünnter Essigsäure nicht lösliche Rückstand ist das Chlornitroamin der Formel II; er wurde mit Alkohol ausgekocht und aus Benzol umkrystallisiert. Die Verbindung bildet prächtige rotbraune Nädelchen, schmilzt bei 181° und löst sich leicht in Benzol, viel schwerer in Alkohol. Sie löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren, in verdünnter Essigsäure dagegen auch beim Erwärmen kaum.

Der Austausch des Chlors geht leicht und vollständig beim Kochen ($1^1/_2$—2 Stunden) mit Natriumäthylat in

[1]) Vgl. Laubenheimer, Ber. d. d. chem. Ges. 9, 771 (1876).

Digitized by Google

absolutem Alkohol vor sich. Schon während des Siedens scheidet sich das *5-Äthoxy-4'-dimethylamino-2-nitro-diphenylamin*



aus. Es krystallisiert aus Ligroin in dunkelbraunen scharfbegrenzten Kryställchen, schmilzt bei 122—123° und löst sich in Benzol und Alkohol sehr leicht, in Ligroin schwer. Verdünnte Salzsäure löst mit goldgelber Farbe. In Natronlauge ist es unlöslich.

Dieser Nitrokörper wurde nun durch andauerndes Erhitzen mit salzsaurer Zinnchlorürlösung unter Zusatz von etwas Alkohol am Rückflußkühler zum **5-Äthoxy-4'-dimethylamino-2-amino-diphenylamin** reduziert. Auch hier blieb dieses *o*-Semidin beim Abdestillieren seiner ätherischen Lösung in öliger Form zurück und konnte nicht in krystallinischer Form erhalten werden (vgl. den Anfang von Abschn. 33). Aber es konnte mit dem durch Umlagerung gebildeten *o*-Semidin durch Darstellung der Derivate einwandfrei identifiziert werden. Die Stilbazoniumbase wurde mit dem Schmelzp. 187—190°, das Salicylaldehydderivat (auch durch Stickstoffbestimmung kontrolliert) mit dem Schmelzp. 141,5—142,5°, das daraus durch Oxydation mittels Quecksilberoxyds bereitete Salicylsäurederivat mit dem Schmelzp. 182—183° erhalten. Bemerkt zu werden verdient, daß bei der Kondensation mit Salicylaldehyd zunächst nur das Aldehydderivat, nicht daneben das Säurederivat beobachtet wurde (vgl. dagegen den drittletzten Absatz von Abschn. 33); man kann also daraus schließen, daß in dem rohen Umlagerungsprodukt (vgl. Abschn. 32) sich noch ein Stoff befindet, welcher die partielle Oxydation des Aldehydderivats zum Säurederivat bewirkt.

Digitized by Google

9. Versuche zur Umlagerung von *N*-Derivaten des 4,4'-Diamino-hydrazobenzols.

35) In der Dissertation des Herrn H. L. Fulda[1]) sind Versuche beschrieben, bei denen die folgenden Abkömmlinge des zweifach parasubstituierten Azobenzols:

a) *4-Amino-4'-dimethylamino-azobenzol*[2]) $H_2N.C_6H_4.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$,

b) *4-Acetamino-4'-dimethylamino-azobenzol*[3]) $CH_3.CO.NH.C_6H_4.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$,

c) *4,4'-Bis-dimethylamino-azobenzol*[4]) $(CH_3)_2N.C_6H_4.N_2.C_6H_4.N(CH_3)$

der vorsichtigen Reduktion mit salzsaurer Zinnchlorürlösung unter verschiedenen Bedingungen unterworfen worden sind. Es wurden aber stets nur Spaltungsprodukte (p-Phenylendiamin bzw. *p*-Aminoacetanilid und *p*-Aminodimethylanilin) isoliert, ohne daß Anzeichen für die gleichzeitige Bildung von Umlagerungsprodukten beobachtet wurden.

Besonders stark ist die Spaltbarkeit bei der Verbindung c). Sie erleidet quantitative Spaltung bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure unter Bedingungen (allmähliches Eintragen bei etwa 60°), unter denen die weniger symmetrisch gebauten, gleichfalls den Dimethylaminrest tragenden Azokörper:

$C_6H_5.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$, $CH_3.C_6H_4.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ (vgl. Abschn. 29), $C_2H_5.O.C_6H_4.N_2.C_6H_4.N(CH_3)_2$ (vgl. Abschn. 30 ff.)

---

[1]) „I. Über einige zweifach parasubstituierte Derivate des Azobenzols. II. Über para-Toluolazometaxylenol" (Heidelberg 1896), S. 13—22.

[2]) Wir stellten diese Verbindung durch Verseifen ihres Acetylderivates b mit alkoholischer Kalilauge dar und fanden den Schmelzpunkt 186—187° in Übereinstimmung mit Nölting, Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2994 (1887).

[3]) Gewonnen aus diazotiertem p-Aminoacetanilid und Dimethylanilin. Schmelzp. 223—224°. Meldola, der es auf anderem Wege erhielt (Journ. chem. soc. 45, 108 [1884]) gibt 217° an.

[4]) Dargestellt nach Lippmann u. Lange, Ber. d. d. chem. Ges. 13, 2136 (1880).

Digitized by Google

nur etwa zur Hälfte gespalten werden. Auch bei dem Versuch, sie mit alkoholischem Schwefelammonium im Rohr zur entsprechenden Hydrazoverbindung zu reduzieren, trat quantitative Spaltung ein. Es zeigt sich hierin wieder, wie sehr symmetrischer Bau die Spaltbarkeit der parasubstituierten Azokörper erhöht[1]).

10. Umlagerung von β,β'-Hydrazonaphthalin.

36) In der Einleitung (Abschn. 2) ist auseinandergesetzt worden, warum dieser Fall zur Ergänzung der von Meisenheimer und Witte[2]) veröffentlichten Beobachtungen nochmals bearbeitet wurde.

Die Versuche, welche mein Assistent, Herr Dr. H. Jost, anstellte, zeigen, daß auch unter den Bedingungen, die bei meinen Untersuchungen für zweifach parasubstituierte Azo- bzw. Hydrazokörper der Benzolreihe stets eingehalten wurden, — Behandlung mit salzsaurer Zinnchlorürlösung — aus dem β,β'-Azonaphthalin nicht ein *o*-Semidin entsteht, sondern dasselbe Amin, das Meisenheimer und Witte durch Umlagerung in essigsaurer und in alkalischer Lösung erhielten. Daß dieses Amin entsprechend der Ansicht der genannten Autoren als diprimäres Diamin — also als *2,2'-Diamino-dinaphthyl-(1,1')* — aufzufassen ist, wurde noch durch sein Verhalten gegen Anisaldehyd bestätigt; denn es lieferte ein Kondensationsprodukt, das zwei Aldehydreste enthält und beim Kochen mit Säure diese beiden Aldehydreste wieder unter Rückbildung des ursprünglichen Diamins abspaltet (Abschnitt 38).

37) Das für die Versuche benötigte *β,β'-Azonaphthalin* (Schmelzp. 208°) wurde bequem nach dem Verfahren von M. Lange[3]) erhalten. Zur *Umlagerung* suspendierten

[1]) Vgl. diese Annalen 287, 115—117 (1895).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 36, 4154—4156, 4159, 4161 (1903); vgl. auch Bucherer, M. Schmidt, J. pr. [2] 79, 400 (1909).

[3]) D.R.P. 78225 (Frdl. 4, 1017).

Digitized by Google

wir 5 g dieses feingepulverten Azokörpers in 50 ccm heißem Alkohol, gaben allmählich 80 g salzsaure Zinnchlorürlösung (aus 40 g krystallisiertem Zinnchlorür und 100 ccm Salzsäure von 38 Proz.) und erhielten etwa eine Viertelstunde in schwachem Sieden. Dann gossen wir von dem geringen Bodensatz ab, dampften auf etwa die Hälfte ein und stellten in Eis. Das reichlich abgeschiedene Zinndoppelsalz wurde in 100 ccm heißen Wassers unter Zusatz von wenig Salzsäure gelöst und in der warmen Lösung durch Schwefelwasserstoff entzinnt. Aus der vom Schwefelzinn filtrierten Lösung erhielten wir durch Fällung mit Soda 3 g eines weißen Niederschlags, der durch Umkrystallisieren aus Alkohol 2 g reines *2,2'-Diamino-dinaphthyl-(1,1')* — durch Mischschmelzpunkt (190°) mit einem nach Meisenheimer und Witte aus β,β'-Azonaphthalin in Eisessig durch Zinkstaub bereiteten Präparat identifiziert — lieferte. Es gibt in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit eine goldgelbe klare Lösung, die mit alkalischer α-Naphthol-Lösung einen schmutzigroten Niederschlag erzeugt.

Dieses Diamin ist also das wesentliche Produkt der Reaktion. Wenn wir nur 40 Proz. in reiner Form isolierten, so liegt dies daran, daß sich ihm bei der Reaktion bzw. während der Aufarbeitung durch sekundäre Veränderung (Abspaltung von NH_3) das Dinaphthylenimin beimengt, dessen Gegenwart in manchen Fraktionen durch die Rotfärbung mit konz. Schwefelsäure deutlich angezeigt wurde. Meisenheimer und Witte haben diese Umwandlung quantitativ durch Erhitzen des trockenen Hydrochlorids bewirkt; sie geht partiell wohl auch in der warmen salzsauren Lösung vor sich. Wir haben beobachtet, daß auch bei der Reduktion des β,β'-Azonaphthalins mit Eisessig und Zinkstaub (nach Meisenheimer und Witte) neben dem Diaminodinaphthyl eine beträchtliche Menge (etwa 20 Proz.) des Dinaphthylenimins (durch Schmelzpunkt und Stickstoffbestimmung identifiziert) entsteht.

Digitized by Google

38) Zur Darstellung des *2,2'-Bis-[p-methoxybenzylidenamino]-dinaphthyls-(1,1')* [$CH_3.O.C_6H_4.CH:N.C_{10}H_6-]_2$ lösten wir 1 g Diaminodinaphthyl durch längeres Kochen in 50 g Alkohol, gaben 5 g Anisaldehyd hinzu, kochten 3 Stunden und engten dann auf etwa ein Drittel ein. Die nach einiger Zeit ausgefallenen hellgrauen Krystalle wurden zerrieben und mit 100 ccm Alkohol eine halbe Stunde gekocht, wobei nur ein geringer Teil in Lösung ging; den Rückstand lösten wir in etwa 15 ccm heißem Chloroform. Als nun zur filtrierten Chloroformlösung etwa 35 ccm Methylalkohol gesetzt wurden, schied sich 1 g der reinen Verbindung als gelbes krystallinisches Pulver (unter dem Mikroskop durchsichtige, scharf begrenzte, dicktaflige Krystalle) aus. Schmelzp. 194—195°. Leicht löslich in heißem Chloroform, Benzol und Aceton; fast unlöslich in Petroläther, Methyl- und Äthylalkohol.

0,2717 g gaben 0,8240 CO_2 und 0,1361 H_2O.

0,2471 g „ 12,45 ccm Stickgas bei 19° u. 751 mm Druck.

	Ber. für $C_{36}H_{28}O_2N_2$	Gef.
C	82,60	82,70
H	5,39	5,60
N	5,37	5,70

Läßt man verdünnte Mineralsäure auf die Verbindung in warmer alkoholischer Lösung wirken, so wird das Diaminodinaphthyl (durch Mischschmelzpunkt identifiziert) zurückgewonnen.

B. Nachträge zur Umlagerung von einfach parasubstituierten Hydrazoverbindungen.

39) Die Nachträge zu früheren Untersuchungsreihen, die ich im folgenden mitteile, betreffen zwei Fälle, in denen außer einem Parasubstituenten andere Substituenten in Meta- bzw. Orthostellung zur Hydrazogruppe zugegen sind. Solche Fälle waren schon früher von mir häufig geprüft[1]), und es hatte sich dabei gezeigt, daß der Parasubstituent seinen Einfluß auf die Richtungen, welche der Umlagerungsvorgang einschlägt, in qualitativer Hinsicht stets beibehielt, daß aber die in anderen Stellungen vorhandenen Substituenten das quantitative Verhältnis der verschiedenen, nebeneinander verlaufenden Vorgänge

[1]) Vgl.: diese Annalen **287**, 97 (1895); **369**, 1 (1909); Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2703 (1894); **29**, 2685 (1896); **36**, 3857 (1903).

Digitized by Google

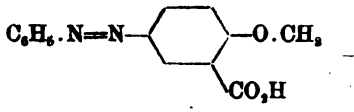
wesentlich verändern können. Abstoßungen von Nichtparasubstituenten waren bisher nicht beobachtet worden.

Das erste Beispiel, über das ich unten berichte, verdient nun deshalb einige Beachtung, weil bei ihm Abstoßung eines in Metastellung befindlichen Carboxyls[1]) eintritt, ohne daß dessen Platz in anderer Weise beansprucht wird. Das zweite Beispiel bringt eine Kombination von paraständiger Acetaminogruppe mit nichtparaständigen Methyl-Gruppen; bei ihm treiben die Methyle die Umlagerung in eine Richtung, die bei alleiniger Gegenwart jenes Parasubstituenten nicht aufgesucht wird.

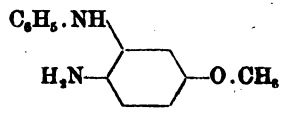
1. Umlagerung von 4-Methoxy-hydrazobenzol-3-carbonsäure.

40) Die Reduktion von 4-Methoxy-azobenzol-3-carbonsäure (Formel I, s. unten) mit Zinn und Salzsäure ergab als einzig faßbares Umlagerungsprodukt das *o*-Semidin II

I



II



(5-Methoxy-2-amino-diphenylamin). Das Carboxyl war also abgestoßen. Es erscheint dies auffällig, da bei der Re-

[1]) Über Abspaltung von paraständigem Carboxyl vgl. diese Annalen **303**, 389 (1898).

Ich benutze diese Gelegenheit, um ein von mir, diese Annalen **367**, 329 (1909), betreffs der *Azobenzolcarbonsäuren* begangenes Versäumnis nachzuholen. Ich habe daselbst die *meta*-Säure als neu beschrieben; sie war aber zu jener Zeit schon von Freundler [Compt. rend. **143**, 910; Bull. soc. chim. [4] **1**, 220 (1907)] auf einem anderen, als dem von mir eingeschlagenen Wege erhalten worden, und ich hätte daher die Veröffentlichung von Freundler zitieren sollen. Die Versuche freilich, auf die ich mich an jener Stelle stütze, waren schon viel früher außerhalb der Zeitschriftenliteratur in der Dissertation von A. Steinbrenk [„Über die Monocarbonsäuren des Azobenzols usw." (Heidelberg 1896)], S. 24—29 mitgeteilt worden.

Digitized by Google

duktion von 5-Nitro-salicylsäure $O_2N^5.C_6H_3(OH)^2(CO_2H)^1$ mit dem gleichen Agens Aminosalicylsäure erhalten wird [1]), ohne daß daneben Bildung von Aminophenol bemerkt worden ist; auch ergibt die Reduktion der Benzolazosalicylsäure selbst, von der sich I als Methyläther ableitet, Aminosalicylsäure in guter Ausbeute [2]).

Die Versuche sind ausführlicher in der Dissertation des Herrn M. Jaenicke [3]) beschrieben.

41) Zur Darstellung des *Ausgangsmaterials* wurde 4-Oxy-azobenzol-3-carbonsäuremethylester [4]) (Benzolazosalicylsäuremethylester) zunächst durch Methylierung (Einwirkung von Methyljodid auf das Silbersalz oder Natriumsalz; in beiden Fällen nur mäßige Ausbeute) in *4-Methoxy-azobenzol-3-carbonsäuremethylester* $C_6H_5.N_2.C_6H_3(O.CH_3).CO_2CH_3$ übergeführt. Colombano [5]) hat inzwischen dieses Dimethylderivat direkt aus der Benzolazosalicylsäure durch Methylierung in alkalischer Lösung mit Dimethylsulfat gewonnen und beobachtete dafür den Schmelzp. 63—64°, während wir ihn etwas höher (65—67°) fanden. Als Nebenprodukt erhielt Colombano das Monomethylderivat — die *4-Methoxy-azobenzol-3-carbonsäure* (Formel I, s. oben), die wir aus dem Dimethylderivat in guter Ausbeute durch Verseifen mit kochender wäßrig-alkoholischer Kalilauge bereiteten. Diese Säure krystallisiert aus Alkohol in kleinen hochroten Nadeln, schmilzt bei 167° (Colombano: 162—165°) und löst sich leicht in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, Äther und Ligroin; aus ihrer Lösung in verdünnter Natronlauge wird durch überschüssiges Natron ihr Natriumsalz gefällt.

42) Zur *Umlagerung* versetzten wir eine heiße Lösung von 10 g Methoxyazobenzolcarbonsäure in 70 ccm heißem Methylalkohol, in welche 4 g metallisches Zinn gebracht waren, allmählich mit Salzsäure, bis Entfärbung eingetreten war. Die vom unverbrauchten Zinn abgegossene Lösung wurde dann mit der vierfachen Menge Wasser verdünnt und in der Wärme durch Schwefelwasserstoff entzinnt.

---

[1]) R. Schmitt, Zeitschr. f. Chemie 1864, 324; Beilstein, diese Annalen 130, 243 (1864); Hübner, diese Annalen 195, 18 (1879).

[2]) A. Fischer, Schaar-Rosenberg, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 81 (1899).

[3]) „Über Reduktion des Benzolazoanisols und der Benzolazoanisolcarbonsäure" (Heidelberg 1896), S. 19—29.

[4]) Limpricht, diese Annalen 263, 228 (1891).

[5]) R. A. L. [5] 16, II, 549 (1916).

Digitized by Google

Die entzinnte Lösung setzte, nachdem sie im Kohlendioxyd-Strom auf etwa ein Fünftel eingeengt war, bei längerem Stehen — nötigenfalls nach Zusatz von etwas konz. Salzsäure — einen Salzanschuß in silbergrauen Nadeln ab. Die aus diesem Anschuß durch neutrales Natriumsulfit in Freiheit gesetzte Base erwies sich als nicht einheitlich. Beim Auskochen mit Ligroin hinterblieb in sehr geringer, die nähere Untersuchung nicht zulassender Menge ein auch in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol unlöslicher Rückstand, der sich aber sowohl in verdünnter Essigsäure wie in Ammoniak löste, vermutlich also eine Aminosäure darstellte. Aus der Ligroinlösung aber krystallisierte das **5-Methoxy-2-amino-diphenylamin** (Formel II in Abschn. 40), das früher aus dem Benzolazoanisol durch saure Reduktion erhalten worden war[1]); es wurde durch seinen Schmelzpunkt (73°), *N*-Bestimmung, die Eisenchloridreaktion und die Schmelzpunkte des Schwefelkohlenstoff- und des Salicylaldehydderivats (208° bzw. 132°) identifiziert. Auch von diesem Produkt wurden indessen nicht erhebliche Mengen erhalten (in reiner Form etwa 10 Proz.). Der größte Teil der angewandten Azocarbonsäure hatte Spaltung erlitten; die Wägung des hierdurch gebildeten Anilins ließ auf einen Spaltungsbetrag von 70—75 Proz. schließen.

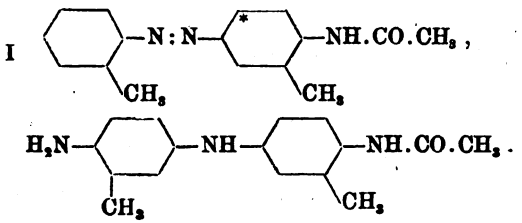
2. Umlagerung von 2',3-Dimethyl-4-acetamino-hydrazobenzol.

43) Bei der Umlagerung des *p*-Acetamino-hydrazobenzols[2]) war früher das entsprechende *p*-Semidin (4-Amino-4'-acetamino-diphenylamin) als einziges Umlagerungsprodukt in einer Ausbeute von etwa 25 Proz. erhalten worden; da daneben Spaltungsprodukte im Betrage von 62—63 Proz. nachgewiesen wurden, war fast vollständige Aufarbeitung erzielt. Es bot sich kein Anzeichen dafür, daß Umlagerung noch in anderer Richtung sich abspielt.

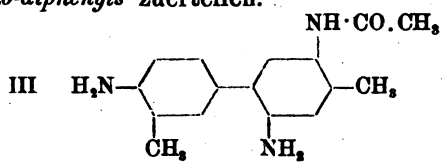
Bei dem in der Überschrift bezeichneten Homologen aber, das wir im Zustand des Entstehens aus dem zugehörigen Azokörper (Formel I, s. unten) untersuchten, beobachteten wir nun weit geringere Spaltungsneigung

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2681 (1896).
[2]) Diese Annalen **303**, 363 (1898).

Digitized by Google



(etwa 18 Proz.). Wir konnten die Bildung des *p*-Semidins II zwar feststellen, aber nur in geringem Betrage (wenige Prozente). Dagegen bildete überraschenderweise ein Amin der Diphenylreihe das Hauptprodukt (etwa 65—70 Proz.). Wir haben über die Stellung seiner einzelnen Gruppen zur Verknüpfungsstelle der Benzolkerne zwar keine besondere Ermittlung eingeleitet; man darf ihm aber auch ohne eine solche wohl auf Grund sonstiger Erfahrungen die Formel III des *3',4-Dimethyl-2,4'-diamino-5-acetamino-diphenyls* zuerteilen.



Die Methyle haben hier also bewirkt, daß die Diphenylumlagerung, die bei dem methylfreien p-Acetaminoazokörper völlig ausbleibt, in außerordentlich hohem Anteil eintritt. In erster Linie wird diese starke Wirkung wohl dem in der 3-Stelle befindlichen Methyl zuzuschreiben sein, welches das zu ihm paraständige Wasserstoffatom — in Formel I durch * bezeichnet — für die Wanderung zur Hydrazogruppe bereit macht.

Ausführliche Beschreibung der Versuche mit den analytischen Belegen findet man in der Dissertation von Herrn G. Lockemann[1]).

44) Das Ausgangsprodukt — *2',3-Dimethyl-4-acetamino-azobenzol* (Formel I in Abschn. 42) — ist schon

[1]) „Über Amino- und Jodderivate von Homologen des Azobenzols" (Heidelberg 1896), S. 20—40.

Digitized by Google

von G. Schultz[1]) beschrieben; wir fanden den Schmelzpunkt bei 186—187° (Schultz 185°).

Zur *Umlagerung* wurden 3 g mit 6 ccm Wasser verrieben und unter Eiskühlung allmählich mit 15 ccm Zinnchlorürlösung (aus 40 g Zinnchlorür und 100 ccm konz. Salzsäure) versetzt. Als sich das Gemenge, das von Zeit zu Zeit mit einem Pistill gründlich durchgerieben wurde, nach zweistündigem Stehen entfärbt hatte, wurde das abgeschiedene graue Zinndoppelsalz abgesaugt; es enthält das *p*-Semidin (vgl. Abschn. 45). Das Filtrat wurde allmählich unter Wasserkühlung mit starker Natronlauge versetzt; als die zuerst ausfallenden Zinnhydroxyde wieder in Lösung gingen, schied sich dann auf weiteren Zusatz von Natronlauge ein brauner schwammiger Klumpen ab. Dieser wurde durch Auskochen mit Wasser gereinigt und stellte dann eine wachsartige Masse dar, in welcher die rohe Diphenylbase (vgl. Abschn. 46) — das Hauptprodukt (65—70 Proz.) der Reaktion — vorliegt.

45) Das freie *p*-Semidin — **3,3'-Dimethyl-4-amino-4'-acetamino-diphenylamin** $C_{16}H_{19}ON_3$ (Formel II in Abschn. 43) — gewannen wir, indem wir jenes Zinndoppelsalz (vgl. Abschn. 44) in schwacher Salzsäure lösten und unter Kühlung Natronlauge bis zur ziemlich vollständigen Wiederauflösung der anfangs niederfallenden Zinnhydroxyde zusetzten, zunächst in harzigem schwam-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 17, 470 (1884). Zur Charakterisierung des *2',3-Dimethyl-4-amino-azobenzols* (gewöhnlich „*o*-Aminoazotoluol" genannt) hat Hr. Lockemann noch die folgenden beiden Aldehydderivate dargestellt:

Benzaldehydderivat $C_{21}H_{19}N_3 = C_6H_4(CH_3).N_2.C_6H_2(CH_3).N:CH.C_6H_5$. Dunkelrote glänzende Säulchen. Schmelzp. 96—97°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in warmem Alkohol, ziemlich leicht in kaltem Äther und Ligroin.

Salicylaldehydderivat $C_{21}H_{19}ON_3 = C_6H_4(CH_3).N_2.C_6H_2(CH_3).N:CH.C_6H_4.OH$. Orangegelbe Nädelchen oder Blättchen. Schmelzp. 111—112°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in warmem Alkohol und kaltem Äther.

Digitized by Google

migen Zustand. Durch Auskochen mit Wasser und darauf folgende Krystallisation aus heißem Benzol erhielten wir es dann in weißen Kryställchen vom Schmelzpunkt 174—175°. Seine verdünnte salzsaure Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung.

Als *p*-Semidin erweist es sich dadurch, daß seine verdünnte salzsaure Lösung mit Nitritlösung eine intensiv rotviolette Färbung gibt, die nach einiger Zeit ohne Eintreten einer Trübung in Hellgelb übergeht, und daß seine schwefelsaure Lösung beim Kochen mit Kaliumdichromat Chinongeruch entwickelt, endlich durch die Zusammensetzung seines *Salicylaldehydderivats* $C_{23}H_{23}O_2N_3$ $= OH.C_6H_4.CH:N.C_6H_3(CH_3).NH.C_6H_3(CH_3).NH.CO.CH_3$, das aus Alkohol in gelben Nädelchen krystallisiert und bei 185—186° schmilzt.

46) Die Diphenylbase — **3',4-Dimethyl-2,4'-diamino-5-acetamino-diphenyl** (Formel III in Abschn. 43) — haben wir als solche nicht in analysenfähigem Zustand gewonnen. Wir stellten aber aus jenem rohen wachsartigen Produkt drei Derivate dar, durch deren Zusammensetzung es mit Sicherheit als primäres Diamin von der Formel $C_{16}H_{19}ON_3$ gekennzeichnet wurde. Das Salicylaldehydderivat (s. unten) wurde in so großer Ausbeute erhalten, daß dieses Diamin als der wesentliche Bestandteil jenes Rohprodukts angesehen werden darf.

Das Benzaldehydderivat $C_{30}H_{27}ON_3$ — *3',4-Dimethyl-2,4'-bis-[benzylidenamino]-5-acetamino-diphenyl* $C_6H_5.CH:N.C_6H_3(CH_3).C_6H_2(CH_3)(N:CH.C_6H_5).NH.CO.CH_3$ — scheidet sich aus Alkohol in gelblich-weißen Kryställchen vom Schmelzp. 204—205° ab.

Das Salicylaldehydderivat $C_{30}H_{27}O_3N_3$ — *3',4-Dimethyl-2,4'-bis-[o-oxybenzylidenamino]-5-acetamino-diphenyl* $HO.C_6H_4.CH:N.C_6H_3(CH_3).C_6H_2(CH_3)(N:CH.C_6H_4.OH).NH.CO.CH_3$ — krystallisiert aus Alkohol in hellgelben Nädelchen, schmilzt bei 239—240° und ist in heißem Benzol schwer, in heißem Alkohol leicht löslich.

Durch 7stündiges Kochen mit Eisessig wurde aus

Digitized by Google

dem wachsigen Rohprodukt das Acetylderivat, $C_{20}H_{28}O_3N_3$ — *3',4-Dimethyl-2,4',5-tris-[acetylamino]-diphenyl* $CH_3.CO.NH.C_6H_3(CH_3).C_6H_2(CH_3)(NH.CO.CH_3)_2$ — bereitet. Es scheidet sich aus Eisessig bei langsamer Krystallisation in wasserhellen rautenförmigen Täfelchen ab, schmilzt bis 360° noch nicht und ist in heißem Alkohol leicht, in heißem Eisessig weniger leicht, in heißem Äther und Benzol nicht löslich.

C. Zur Umlagerung der nicht parasubstituierten Hydrazoverbindungen.

47) Sind beide Parastellen eines Hydrazokörpers unsubstituiert, so ist diejenige Art der Umlagerung, welche nach allen bisherigen Erfahrungen die bevorzugte ist, möglich: die Bildung einer „Benzidinbase", d. h. eines diprimären 4,4'-Diamins der Diphenylreihe.

Die Frage, ob sie unter allen Umständen die bevorzugte bleibt, oder ob Gegenwart von Substituenten an Nichtparastellen (*o* oder *m*) die Umlagerung ganz oder teilweise in andere Richtung lenken kann, hat mich schon mehrfach beschäftigt[1]). Bei den bisher geprüften Fällen war ein irgend wesentlicher Einfluß der Nichtparasubstituenten nicht hervorgetreten. Denn stets wurden als Hauptprodukte Diamine der Diphenylreihe erhalten, die als Homologe bzw. Substitutionsprodukte des Benzidins angesehen werden dürfen; stellten sich auch Anzeichen ein, daß daneben Semidine entstehen, so zeigte doch die Aufarbeitung der Mutterlaugen, daß es sich höchstens um sehr geringe Mengen von ihnen handeln kann[2]).

Noch nicht geprüft war der Fall des Vorhandenseins zweier Metasubstituenten in einem Kern, wie er z. B. in dem *3,5-Dimethyl-hydrazobenzol* (Formel I,

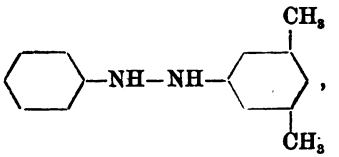
---

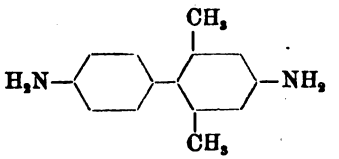
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2541 (1895); 36, 4069 (1903).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2557 (1895); 36, 4075—4076, 4080 bis 4082 (1903).

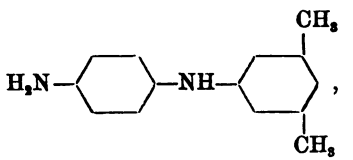
Digitized by Google

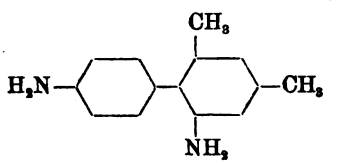
s. u.) vorliegt. Man konnte nun mit der Möglichkeit rechnen, daß gerade diese Substituentenverteilung die Benzidinumlagerung beeinträchtigen würde. Denn das Diamin, das in diesem Falle durch die sonst stets bevorzugte Art der Umlagerung entstünde, weist eine Anhäufung von Substituenten beiderseits der Kernverknüpfungsstelle auf (Formel II), und gegen das Zustandekommen

I 

II 

ähnlicher Atomgruppierungen hat sich in manchen Beobachtungen ein gewisser Widerstand erkennen lassen[1]). Unter den Formeln aber, welche sich bei anderen Arten der Umlagerung als möglich ergeben, besticht die Formel III

III 

IV 

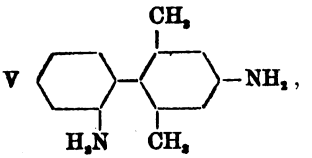
eines *p*-Semidins dadurch, daß sie jeder Nachbarstellung von Atomgruppen „ausweicht".

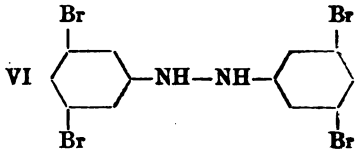
Auf Grund dieser Erwägung habe ich mit meinen Assistenten — Herrn Dr. F. Hönigsberger und Herrn

[1]) Vgl. diese Annalen 287, 113—115, 118, 122. Ber. d. d. chem. Ges. 31, 893 (1898); 36, 3871—3872 (1903).

Digitized by Google

Dr. L. Huber — diesen Fall untersucht. Wir fanden aber durchaus keine Anzeichen für die Bildung eines Semidins, erhielten vielmehr in vortrefflicher Ausbeute ein Diamin der Diphenylreihe. Für dieses könnten zwar außer der Formel II noch die Formeln IV und V mit „Diphenylin"-Stellung der Aminogruppen in Betracht gezogen werden. Von ihnen haben wir IV ausgeschlossen,





indem wir unser Diamin zu 2,6-Dimethyldiphenyl entamidierten. Es bleibt also nur die Wahl zwischen II und V. Da gar kein Grund zu sehen ist, warum der methylfreie Kern des Hydrazokörpers I in der Hauptreaktion sein ortho-Wasserstoffatom statt des sonst immer hierfür bevorzugten para-Wasserstoffatoms zur Hydrazogruppe wandern lassen sollte, wird man auch V ausscheiden und das Umlagerungsprodukt gemäß II als *2,6-Dimethyl-4,4'-diamino-diphenyl*, also als Homologes des Benzidins, auffassen dürfen. Die Anhäufung der Methyle um die Kernverknüpfungsstelle hat demnach die Benzidinumlagerung nicht erschwert, geschweige denn verhindert.

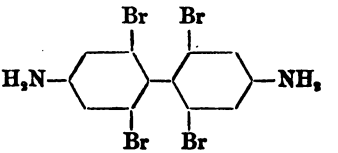
Für die Charakterisierung des Abbaukohlenwasserstoffs mußten zum Vergleich erst die beiden in Frage kommenden Diphenylhomologen — 2,6-Dimethyl- und 2,4-Dimethyl-diphenyl — durch Aufbaureaktionen hergestellt werden (Abschn. 52 u. 53).

Während ich mit der Niederschrift dieser Abhandlung beschäftigt bin, bringen die „Berichte" Mitteilungen über ähnliche Versuche, welche Richard Meyer, Wilhelm Meyer und Taeger[1]) am 3,5,3',5'-Tetrabromhydrazobenzol (Formel VI) angestellt haben, also an

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **53**, 2035, 2045 ff. (1920).

Digitized by Google

einem nichtparasubstituierten Hydrazokörper, der an sämtlichen meta Stellen substituiert ist. Das ihm entsprechende Benzidin (VII) enthält demnach die sämtlichen 4 ortho-Plätze zur Kernverknüpfungsstelle besetzt.

VII 

Eine gewisse Abneigung gegen das Zustandekommen dieser Gruppierung kann man aus den Beobachtungen der genannten Forscher ableiten, da sie fanden, daß jener Hydrazokörper der Umlagerung einen ganz ungewohnten Widerstand entgegensetzt. Wird die Umlagerung aber erzwungen, so ergibt sie zwei diprimäre Diamine der Diphenylreihe, von denen das eine in überwiegender Menge entsteht und daher gemäß VII als tetrabromiertes Benzidin aufgefaßt wird.

48) Für die *Darstellung des Ausgangsmaterials* kondensierten wir symm. *m*-Xylidin (1-Amino-3,-5-dimethylbenzol) mit Nitrosobenzol zu 3,5-Dimethylazobenzol, das dann zur Hydrazoverbindung reduziert wurde.

Für die *Darstellung des symm. m-Xylidins* hat W. A. Noyes[1]) eine ausführliche Vorschrift gegeben, die auf der Nitrierung des asymm. Acet-m-xylids zu 5-Nitro-4-acetamino-1,3-dimethyl-benzol, Verseifung dieses Nitroacetxylids, Entamidierung des entstandenen Nitroxylidins zu 5-Nitro-1,3-dimethyl-benzol und Reduktion dieses Nitroxylols beruht. Wir haben sie in der ersten und dritten Phase vereinfachen können[2]), ohne die Ausbeute zu beeinträchtigen, und teilen daher unser Arbeitsverfahren mit. Man nitriert 100 g Acetxylid mit einem Gemisch von 200 g gewöhnlicher konz. Salpetersäure und 200 g rauchender Salpetersäure derart, daß man je 2—3 g in die Säure einträgt, bis die Temperatur von 35° erreicht ist, von nun an durch Einstellen in Wasser kühlt und weiter kleine Portionen unter stetem Umrühren und Erhaltung der Temperatur

[1]) Journ. Amer. chem. Soc. 20, 800 (1898).

[2]) Nach dem Muster der in Meyer-Jacobsons Lehrb. d. organ. Chemie Bd. II, Tl. I (Leipzig 1902, S. 158—159) für m-Nitrotoluol gegebenen Vorschrift.

Digitized by Google

auf 35—40° einträgt; dann rührt man noch einige Minuten, läßt kurze Zeit stehen und gießt in viel Wasser. Das abgeschiedene Nitroacetxylid wird filtriert, mit Wasser bis zur Entfernung der letzten Salpetersäurespuren gewaschen und durch 1—2stündiges Kochen mit 450 ccm starker Salzsäure (D : 1,19) verseift. Nach dem Filtrieren durch ein gehärtetes Filter wird das 5-Nitro-4-amino-1,3-dimethyl-benzol durch Zusatz von 3—4 Vol. Wasser ausgefällt. Man löst es nun in 5 Tln. Alkohol (96 Proz.), versetzt allmählich mit 3 Tln. konz. Schwefelsäure und fügt nach dem Erkalten, während dessen eine Ausscheidung des Sulfats bei Vermeidung allzu starken Rührens nicht erfolgt, tropfenweise eine gesättigte wäßrige Natriumnitritlösung (1,1 Molgew.) unter Umrühren hinzu; darauf erhitzt man auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung, destilliert den größten Teil des Alkohols ab und treibt das symm. Nitro-m-xylol mit Wasserdampf über. Es wird auf dem Wasserbade einige Zeit mit verdünnter Natronlauge erwärmt, nach dem Filtrieren und Waschen einmal aus Alkohol krystallisiert und dann nach den Angaben von Noyes mit Eisenpulver und verdünnter Essigsäure reduziert.

Zur Gewinnung des *3,5-Dimethyl-azobenzols* versetzten wir eine Lösung von 20 g Nitrosobenzol in 80 ccm Eisessig unter Wasserkühlung mit 23,4 g symm. *m*-Xylidin und überließen das braunrot gewordene Gemisch 24 bis 30 Stunden sich selbst. Dann brachten wir das Reaktionsprodukt, das reichlich Harz und violetten Farbstoff enthält, durch Wasser zur Abscheidung und schüttelten 4—5 mal mit Äther aus. Den aus den ätherischen Lösungen nach Abtreiben des Äthers erhaltenen, dunkelbraunen Rückstand behandelten wir im Ölbad von 130—150° so lange mit überhitztem Wasserbade von etwa 150°, bis nichts mehr überging. Das Destillat wurde, nachdem die darin enthaltene Essigsäure durch Soda neutralisiert war, ausgeäthert, die ätherische Lösung getrocknet und abdestilliert. So erhielt man den Azokörper, frei von harzigen Beimengungen, als dunkelrotes Öl in einer Ausbeute von 45—50 Proz. der Theorie. Es wurde im Vakuum von 18—20 mm Druck destilliert und ging dabei (nach unbedeutendem Vorlauf) zwischen 190° und 200° über; auch das destillierte Öl ($D^{20} = 1{,}060$) erstarrte in einer Kältemischung nicht.

Digitized by Google

0,1632 g gaben 0,4771 CO_2 und 0,0961 H_2O.
0,1869 g „ 22,5ccm Stickgas bei 18° und 761 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2$	Gef.
C	79,93	79,73
H	6,71	6,59
N	13,36	13,87

Wenn auch die Analyse ziemlich gut stimmte, so erwies sich doch, daß in dem so bereiteten Präparat noch keineswegs reines Dimethylazobenzol vorlag. Denn bei der Reduktion mit salzsaurer Zinnchlorürlösung wurde daraus neben anderen Produkten Benzidin in beträchtlicher Menge erhalten (1 g schwefelsaures Benzidin aus 5 g Azokörper!). Nun erschien Bildung von Benzidin aus 3,5-Dimethylazobenzol zwar nicht ganz unmöglich; sie hätte sogar — wie in einer demnächst folgenden zusammenfassenden Abhandlung dargelegt werden soll — großes theoretisches Interesse besessen. Aber wir hielten es doch für wahrscheinlicher, daß das Benzidin seine Entstehung einer Verunreinigung mit Azobenzol verdanke, das aus Nitrosobenzol sich bilden konnte, indem dieses auf das Xylidin oxydierend wirkte[1]). Diese Vermutung hat sich dann auch bestätigt. Denn durch weitere Reinigung jenes Azopräparats gelang es uns, die Benzidinbildung einzuschränken und schließlich ganz zu vermeiden. Es geht daraus hervor, daß man bei Anwendung der so bequemen Methode zur Herstellung von Azokörpern aus Nitrosokörpern und Arylaminen in bezug auf die Einheitlichkeit der gewonnenen Präparate vorsichtig sein muß.

Die Reinigung führten wir aus, indem wir den einmal im Vakuum destillierten Azokörper im Vakuum fraktionierten, den höher siedenden Anteil dann in die Hydrazoverbindung überführten und diese umkrystallisierten. Aus 25 g des obigen Azokörpers wurde z. B.

[1]) Vgl. dazu: Auwers, Röhrig, Ber. d. d. chem. Ges. 30, 990 (1897). — Freundler, Juillard, Compt. rend. 148, 289 (1909). — Bamberger, diese Annalen 420, 140 Anm. (1920).

Digitized by Google

bei der Destillation unter 17—19 mm Druck nach einem unter 190° übergehenden Vorlauf eine erste Fraktion von etwa 12 g zwischen 190° und 195°, eine zweite von etwa 8 g zwischen 195° und 198° aufgefangen; da bei 197,5° das Thermometer längere Zeit konstant blieb, darf man diese Temperatur als Siedepunkt des 3,5-Dimethylazobenzols betrachten.

Wir reduzierten nun 5 g der zweiten Fraktion in 25 ccm Alkohol, die mit einer Lösung von 2 g Natriumhydroxyd in 4 ccm Wasser vermischt waren, mit 8 g Zinkstaub. Nach vollendeter Reduktion filtrierten wir in eine Mischung von 100 ccm Wasser mit 20 ccm Schwefligsäurelösung; beim Abkühlen in Eiswasser setzte sich das *3,5-Dimethyl-hydrazobenzol* krystallinisch ab. Es krystallisierte aus Alkohol in langen, feinen, farblosen Nadeln, schmolz scharf bei 78—79° und änderte diesen Schmelzpunkt bei nochmaliger Krystallisation aus Alkohol nicht mehr, während die Hydrazoverbindung aus nicht fraktioniertem Azokörper stets mit unscharfem Schmelzpunkt erhalten worden war und nur durch vielfaches Umkrystallisieren zu scharfem Schmelzen gebracht werden konnte. Die bei 78—79° scharf schmelzenden Präparate aber lieferten bei der Umlagerung (vgl. den nächsten Abschnitt) kein Benzidin mehr.

0,1525 g gaben (nach Dennstedt verbrannt) 0,4392 CO_2 und 0,1104 H_2O.

0,1477 g gaben nach Kjeldahl Krüger NH_3, das zur Neutralisation 13,75 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4 verbrauchte.

0,1445 g gaben 17,2 ccm Stickgas bei 22° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2$	Gef.	
C	79,18	78,56	
H	7,60	8,03	
N	13,22	13,03	13,40

49) Unter Übergehung der Versuche, die an den ungereinigten — d. h. Azobenzol enthaltenden — Präparaten des 3,5-Dimethylazobenzols ausgeführt wurden, beschreibe ich hier nur den Verlauf der *Umlagerung*, wie wir ihn schließlich an der reinen, scharf bei 78—79°

Digitized by Google

schmelzenden Hydrazoverbindung beobachten. Wir versetzten eine Lösung von je 5 g Dimethylhydrazobenzol in 30 ccm warmem Alkohol allmählich unter Umschütteln mit einer Lösung von 6 g Zinnchlorür in 15 ccm 25prozentiger Salzsäure. Nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung eines Zinndoppelsalzes in prächtigen vierseitigen Platten, das nach 24 Stunden von der zinnhaltigen Mutterlauge abfiltriert wurde. Seine Lösung in 500 ccm Wasser wurde durch Schwefelwasserstoff entzinnt, dann auf etwa das halbe Volum eingeengt. Auf Zusatz von Soda fiel nun das im nächsten Abschnitt zu beschreibende Dimethyldiaminodiphenyl in einer Menge von 2,5 g aus; anfangs harzig, verwandelt es sich bald in ein Haufwerk feiner Nadeln und zeigte dann schon den Schmelzp. 120—122°, war also fast rein. Aus der alkalischen Lösung wurden durch Ausäthern noch 0,3 g von den gleichen Eigenschaften erhalten.

Aus der zinnhaltigen Mutterlauge trieben wir, nachdem sie alkalisch gemacht war, die durch Spaltung entstandenen Amine mit Wasserdampf ab; sie waren in nur sehr geringer Menge vorhanden (0,2 g als Hydrochloride gewogen). Auch die mit Wasserdampf nicht flüchtige Aminfraktion, welche nun durch Ausäthern erhalten wurde und 1,8 g wog, erwies sich als das gleiche Dimethyldiaminodiphenyl. Zur Prüfung auf etwa beigemengte andere Amine wurde aus ihrer verdünnten salzsauren Lösung durch konz. Salzsäure ein Hydrochlorid-Anschuß gefällt. Sowohl aus dem in farblosen Nadeln ausfallenden Salz wie aus seiner Mutterlauge wurde das gleiche Amin erhalten, das durch einmaliges Umkrystallisieren aus Petroläther auf den richtigen Schmelzpunkt kam, bzw. sich mit Benzaldehyd zum Dibenzalderivat vom Schmelzp. 199—200° kondensierte. Die Nitritreaktion gab bei keiner Fraktion Anzeichen für die Gegenwart eines Semidins.

Die Umlagerung hatte also ein einheitliches Diamin der Diphenylreihe in einer Ausbeute von etwa 95 Proz. ergeben.

Digitized by Google

50) **2,6-Dimethyl-4,4'-diamino-diphenyl** (*2,6-Dimethyl-benzidin*) — Formel II in Abschn. 47 — krystallisiert aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther in langen farblosen Nadeln, schmilzt bei 124° und löst sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol, weniger in Petroläther, nicht unbeträchtlich in heißem Wasser. Im Gegensatz zum Benzidin gibt seine verdünnte salzsaure Lösung auf Zusatz von Schwefelsäure nicht alsbald einen Niederschlag eines schwer löslichen Sulfats; erst nach längerem Stehen scheidet sich das Sulfat in langen Spießen ab. Während ferner salzsaures Benzidin (ebenso auch *o*-Tolidin = 3,3'-Dimethyl-benzidin) in verdünnter wäßriger Lösung mit Kaliumpermanganat eine tiefblaue Färbung liefert[1]), die durch Salzsäure in Gelbrot umschlägt, durch Essigsäure oder viel Wasser aber wiederhergestellt wird, entfärbt die Lösung unseres salzsauren Diamins Kaliumpermanganat und färbt sich dabei selbst nur schwach gelb; nach Zusatz größerer Mengen von Kaliumpermanganat tritt dann Trübung ohne bemerkenswerte Färbung ein[2]).

0,1684 g gaben 0,4904 CO_2 und 0,1116 H_2O.
0,1632 g „ 19,0 ccm Stickgas bei 18° und 768 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2$	Gef.
C	79,18	79,41
H	7,60	7,41
N	13,22	13,53

Als primäres Diamin haben wir unser Umlagerungsprodukt noch durch sein Verhalten gegen Benzaldehyd gekennzeichnet.

Das Benzaldehydderivat — *2,6-Dimethyl-4,4'-bis-[benzylidenamino] diphenyl* — scheidet sich nach kurzem Erwärmen von 1 Molgew. des Diamins mit 2,2 g Molgew.

---

[1]) Vgl. Saget, Chem. Zentralbl. 1902, II, 897.

[2]) Ähnlich verhält sich 2-Methoxy-benzidin [Ber. d. d. chem. Ges. 36, 4077 (1903)], während 3-Äthoxy-benzidin [Weinberg, Ber. d. d. chem. Ges. 20, 3176 (1887)] eine erst grüne, dann blaue Färbung unter Abscheidung eines Niederschlags gibt.

Digitized by Google

Benzaldehyd in Alkohol beim Erkalten ab. Aus Petroläther krystallisiert es in schwach gelben, haarfeinen Nadeln; Schmelzp. 199—200°.

0,1683 g gaben 11,3 ccm Stickgas bei 19° und 749 mm Druck.

	Ber. für $C_{28}H_{24}N_2$	Gef.
N	7,23	7,57

51) Zur *Entamidierung* des im vorigen Abschnitt beschriebenen Benzidin-Homologen wandten wir, nachdem wir mit anderen Methoden nicht zum Ziele gelangt waren, das Verfahren von Mai[1]) an, mit dessen Hilfe Mai selbst schon aus Benzidin mit guter Ausbeute Diphenyl bereitet hatte. Wir erzielten nach seinen Angaben beim Benzidin dasselbe Ergebnis; bei unserem Homologen verlief die Reaktion indessen leider nicht so glatt, ergab aber immerhin bei Opferung von 28 g des Diamins eine für unsere Zwecke genügende Menge des Kohlenwasserstoffs.

Wir diazotierten je 5 g Diamin in 10 ccm konz. Salzsäure und 56 ccm Wasser mit 3,3 g Natriumnitrit. Diese Lösung vermischten wir bei 0° mit einer Lösung von unterphosphoriger Säure, die durch allmähliches Eintragen von 25 g Calciumhypophosphit in eine Mischung von 6,6 ccm konz. Schwefelsäure und 66 ccm Wasser (bei 80°), Filtrieren und Abkühlen bereitet war. Nachdem das Gemisch über Nacht in Eiswasser gestanden hatte, wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Alkali geschüttelt, ihr Rückstand dann mit Wasser übergetrieben. Der hierbei gesammelte Kohlenwasserstoff — *2,6-Dimethyl-diphenyl* (vgl. Abschn. 52) — wurde dann für sich destilliert und ging der Hauptmenge nach zwischen 260° und 265° (unkorr.) als schwach gelbliches Öl über; von dieser Fraktion wurden 5 g (aus 28 g Diamin) erhalten. Sie wurde zur Reinigung mit Natrium erhitzt, dann nochmals destilliert und ging jetzt ganz farblos innerhalb derselben Temperaturgrenzen über.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 162 (1902).

Digitized by Google

0,1896 g gaben 0,6395 CO_2 und 0,1241 H_2O.
0,2012 g „ 0,6822 CO_2 „ 0,1395 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{14}$	Gef.	
C	92,26	91,95	92,47
H	7,74	7,32	7,76

Um Handhaben für den Vergleich mit den durch Aufbau gewonnenen Präparaten von 2,6- und 2,4-Dimethyl-diphenyl (s. Abschn. 52 und 53) zu gewinnen, untersuchten wir die Nitrierung dieses Kohlenwasserstoffs.

Durch einen Capillarheber ließen wir 1 g in eine Mischung von 5 g konz. Schwefelsäure und 3 g rauchender Salpetersäure tropfen. Nachdem die Mischung, die schon Kryställchen enthielt, über Nacht gestanden hatte, wurde sie in Wasser gegossen, wobei sich das entstandene Nitroderivat sofort in fester, vollkommen krystallinischer Form abschied. Aus Benzol krystallisiert es in durchsichtigen, glasglänzenden, vierseitigen, scharfwinkligen Täfelchen vom Schmelzp. 254—256°; der Schmelzpunkt erhöhte sich durch Krystallisation aus Eisessig auf 257—258° und blieb dann konstant. Die Stickstoffbestimmung zeigte, daß *Trinitro-2,6-dimethyldiphenyl* vorlag.

0,2510 g gaben 28,4 ccm Stickgas bei 21° und 765 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{11}O_6N_3$	Gef.
N	13,27	13,15

Wenn man dieses Trinitroderivat durch 3stündiges Erwärmen mit einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure weiter nitriert, erhält man *Tetranitro-2,6-dimethyldiphenyl*, das aus Eisessig in mikroskopischen rechtwinkligen länglichen Täfelchen krystallisiert und bei 227—229° schmilzt.

0,1464 g gaben 0,2514 CO_2 und 0,0430 H_2O.
0,2180 g „ 28,7 ccm Stickgas bei 23° und 769 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_8N_4$	Gef.
C	46,36	46,82
H	2,78	3,29
N	15,50	14,94

Digitized by Google

52) Den *Aufbau des 2,6-Dimethyl-diphenyls* wollten wir — vom *v-m*-Xylidin (1-Amino-2,6-dimethyl-benzol) ausgehend — zunächst nach dem Bambergerschen Verfahren[1]) aus *N*-Nitrosoacetylid durch Einwirkung von Benzol bewirken; hierbei fanden wir den leichten Übergang der orthomethylierten Nitrosoanilide in Indazole[2]) auf, der Bambergers Methode in solchen Fällen für den Ersatz von NH_2 durch C_6H_5 untauglich macht.

Wir wandten uns daher der Methode von Möhlau und Berger[3]) zu und ließen auf festes Xyloldiazoniumchlorid Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid einwirken. Entsprechend den Erfahrungen von Möhlau und Berger an Homologen des Benzoldiazoniumchlorids war das Hauptprodukt der Reaktion Chlorxylol. Immerhin erhielten wir daneben eine kleine Menge des gewünschten Kohlenwasserstoffs, die zur Identifizierung mittels des Trinitroderivats ausreichte.

Trockenes salzsaures v-m-Xylidin[4]) — hergestellt durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die konz. ätherische Lösung des Xylidins, Absaugen und Erwärmen auf 40—50° (unter Umschaufeln) bis zur völligen Entfernung des anhaftenden Chlorwasserstoffs — wurde in 5 Tln. absoluten Alkohols suspendiert und unter Eiskühlung tropfenweise mit frisch destilliertem Amylnitrit (ein Drittel mehr als die theoretische Menge) versetzt. Durch Äther fiel nun das Xyloldiazoniumchlorid in glänzend weißen Kryställchen aus. Es wurde an der Luft getrocknet und sofort weiter verarbeitet, indem 6 g — mit etwas Benzol überschichtet — in kleinen Portionen zu 25 ccm thiophenfreiem Benzol gegeben

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 30, 366 (1897).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 41, 660 (1908).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1994 (1893).

[4]) Wir folgten für die Darstellung des Xyloldiazoniumchlorids den Angaben von B. Hirsch, Ber d. d. chem. Ges. 30, 1149 (1879); die Vorschrift von Hantzsch u. Jochem (Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3337 [1901]) ergab in unserem Falle schlechtere Resultate.

Digitized by Google

wurden, das mit 2 g Aluminiumchlorid versetzt war und auf dem Wasserbade erwärmt wurde; mit der Zugabe einer neuen Menge Diazoniumchlorids wurde stets bis zur Beendigung der jeweils einsetzenden, durch Gasentwicklung sich kenntlich machenden Reaktion gewartet. Das Gemisch wurde nun nacheinander mit Wasser, verdünnter Salzsäure, verdünnter Natronlauge und wieder mit Wasser durchgeschüttelt, die so gereinigte Benzollösung dann mit Chlorcalcium getrocknet und das Benzol unter Anwendung einer Kolonne abdestilliert. Der Rückstand (aus 27 g Diazoniumchlorid) lieferte bei weiterer Fraktionierung mit einer Kolonne 12,7 g halogenhaltiges Öl bis 190°, 1 g Destillat von 190—215° und 0,6 g völlig halogenfreies Destillat von 215—260°. Als diese letzte Fraktion nun, wie im Abschn. 51 für den Abbau-Kohlenwasserstoff beschrieben ist, nitriert wurde, erhielten wir ein Präparat, das nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig unter dem Mikroskop völlig gleiches Aussehen wie das Trinitroderivat des Abbau-Kohlenwasserstoffs besaß, bei 251—253° schmolz und nach dem Mischen mit diesem Trinitroderivat keine Erniedrigung des Schmelzpunkts zeigte.

53) Wir haben endlich auch das zweite Diphenyl-Homologe, das für den Abbau-Kohlenwasserstoff in Frage kommen konnte (vgl. Abschn. 47), — das *2,4-Dimethyl-diphenyl* — hergestellt, indem wir das Diazoniumchlorid des *as-m*-Xylidins (1-Amino-2,4-dimethyl-benzol) der Reaktion von Möhlau und Berger unterwarfen und hierfür genau ebenso verfuhren, wie im vorigen Abschnitt geschildert ist. Auch hier bestand das Rohöl (45 g aus 100 g Diazoniumchlorid) zum großen Teil aus Chlorxylol (Siedep. 186°). Der Teil, der unter gewöhnlichem Druck bis 200° nicht überging, betrug nur etwa ein Drittel. Er wurde im Vakuum fraktioniert und siedete der Hauptmenge nach unter 17 mm Druck konstant bei 150—152°. Doch war auch diese Fraktion noch schwach halogenhaltig und gelblich gefärbt. Sie wurde daher noch durch Destil-

Digitized by Google

lation über Natrium gereinigt und ging jetzt unter 767 mm Druck bei 270—276° (unkorr.) als wasserklares Öl über.

0,1964 g gaben 0,6640 CO_2 und 0,1390 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{14}$	Gef.
C	92,26	92,19
H	7,74	7,92

Dieser Kohlenwasserstoff verhielt sich nun beim Nitrieren durchaus anders als unser Abbau-Kohlenwasserstoff. Hielt man die Bedingungen ein, die im Abschn. 51 für die Gewinnung des Trinitroderivats angegeben sind, so zeigte sich der Unterschied schon darin, daß das Nitroprodukt in der Nitriersäure als Öl obenauf schwamm und auch nach dem Eingießen in Wasser halbfest (gummiartig) blieb; beim Umkrystallisieren wurden nur unscharf (um 160°) schmelzende Präparate erhalten. Als dieses Rohprodukt nun weiter durch etwa zweistündiges Erwärmen auf siedendem Wasserbade mit dem Gemisch von konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure nitriert wurde, erhielt man ein *Tetranitro-2,4-dimethyldiphenyl*, das sich durch Krystallisation aus Methylalkohol, dann aus Benzol (mit Petroläther) reinigen ließ und dann den Schmelzp. 154,5—155° zeigte.

0,1569 g gaben 0,2690 CO_2 und 0,0426 H_2O.
0,1693 g „ 23,0 ccm Stickgas bei 18,5° und 757 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{10}O_8N_4$	Gef.
C	46,36	46,77
H	2,78	3,04
N	15,50	15,51

D. Versuche, die Hydrazo-Umlagerung zu verallgemeinern.

54) Die Hydrazo-Umlagerung besteht darin, daß zu der *beiderseits direkt in aromatische Kerne eingreifenden Hydrazogruppe —HN.NH—* Wasserstoff aus diesen Kernen wandert, dessen ursprünglicher Platz nun entweder zur Diphenylverknüpfung benutzt oder von einem Rest Ar.NH— aufgesucht wird. Ich habe mir die Frage vorgelegt, ob ein solcher Vorgang auch eintreten kann, wenn die Hydrazogruppe

Digitized by Google

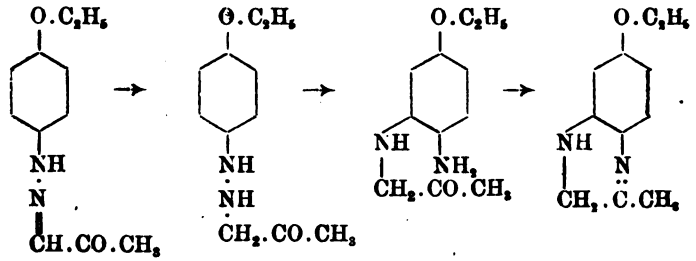
a) *einerseits aromatisch, andererseits rein aliphatisch* gebunden ist, wie in den Reduktionsprodukten der zahlreich bekannten Verbindungen, die als „fettaromatische Azokörper" bzw. ihnen desmotrope Hydrazone aufgefaßt werden können;

b) *einerseits direkt an Aryl gebunden, andererseits durch ein C-Glied von Aryl getrennt* ist, wie im *symm.* Phenylbenzylhydrazin $C_6H_5.NH.NH.CH_2.C_6H_5$;

c) *beiderseits von Aryl durch je ein C-Glied getrennt* ist, wie im symm. Dibenzylhydrazin $C_6H_5.CH_2.NH.NH.CH_2.C_6H_5$.

Die Versuche in dieser Richtung sind aber ergebnislos verlaufen.

55) Bei dem eben erwähnten Fall a) konnte es sich selbstverständlich nicht um den Eintritt einer Diphenylumlagerung handeln, da ja nur ein Aryl im Molekül vorhanden ist. Möglich erscheint aber Semidinumlagerung; und da nach meinen Erfahrungen paraständiges Äthoxyl die Bildung von *o*-Semidinen besonders begünstigt, wurden zur Prüfung der Frage einige fettaromatische Azoverbindungen hergestellt, welche in ihrem Benzolkern Äthoxyl in *p*-Stellung enthalten. Man konnte z. B. daran denken, daß das unten beschriebene [*p*-Äthoxyphenyl]-hydrazon des Brenztraubenaldehyds bei der Reduktion einen Hydrazokörper liefern, und daß dieser sich zu einem semidinartigen Produkt umlagern würde, das wahrscheinlich sich gleich weiter intramolekular zu einem Chinoxalinderivat kondensieren würde:



Digitized by Google

Die Versuche sind ausführlicher mit den analytischen Belegen in der Dissertation von Herrn St. Pinkus[1]) beschrieben. Sie zeigten, daß jenes Hydrazon gegenüber sauren Reduktionsmitteln recht beständig ist, bei eintretender Reduktion aber Phenetidin abspaltet; in alkalischer Lösung wird es leicht reduziert und liefert gleichfalls Phenetidin. Im folgenden werden daher nur die bei dieser Gelegenheit dargestellten Repräsentanten der Hydrazone und Hydrazine kurz aufgezählt.

Durch Kombination von diazotiertem *p*-Phenetidin mit Acetessigsäure wurde das *Brenztraubenaldehyd-[p-äthoxyphenyl]-hydrazon* $C_{11}H_{14}O_2N_2 = CH_3.CO.CH{:}N.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$ bereitet, das aus Benzol in orangegelben Blättchen krystallisiert, bei 144,5° schmilzt und sich leicht in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Benzol und Ligroin mit dunkelgelber Farbe löst. Auch von konz Schwefelsäure wird es mit rein dunkelgelber Farbe aufgenommen. In kaustischem Alkali löst es sich in Gegenwart von etwas Alkohol mit rotgelber Farbe.

Daneben entsteht[2]) bei der Kombination stets in erheblicher Menge der entsprechende Formazylkörper — das *Di-p-äthoxy-formazylmethylketon* $C_{19}H_{22}O_3N_4 = CH_3.CO.C(N{:}N.C_6H_4.O.C_2H_5){:}N.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$ —, der sich durch seine geringere Löslichkeit in Alkohol abtrennen läßt, schimmernde dunkelrote Nädelchen darstellt, bei 143° schmilzt und sich in konz. Schwefelsäure mit indigblauer Farbe, in Alkali (nach dem Anfeuchten mit Alkohol) mit tief dunkelroter Farbe löst.

Die Kombination von diazotiertem *p*-Phenetidin mit Methylacetessigester ergibt nach dem Verseifen des zuerst gebildeten Äthylesters (rote Nadeln vom Schmelzp.

---

[1]) „Über Thioderivate und gemischte Azoderivate des p Phenetidins" (Bern 1896), S. 26—33.

[2]) Vgl. dazu: Bamberger, Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 3260 (1891); Bamberger u. Lorenzen, Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 3539 (1892).

Digitized by Google

110°) das *Brenztraubensäure-[p-äthoxyphenyl]-hydrazon* $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3.C(CO_2H):N.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. Es krystallisiert aus Benzol in kanariengelben Nadeln, schmilzt — rasch erhitzt — bei 120—122° unter Kohlendioxyd-Abspaltung und löst sich in Alkalien, sowie in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. Die Farbe der Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Zusatz oxydierender Mittel nicht verändert[1]).

Die wäßrige Lösung seines Natriumsalzes gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam die *α-[p-Äthoxyphenylhydrazino]-propionsäure* $C_{11}H_{16}O_3N_2 = CH_3.CH(CO_2H).NH.NH.C_6H_4.O.C_2H_5$. Sie krystallisiert aus Wasser in feinen gelblich-weißen Nädelchen, schmilzt — rasch erhitzt — unter Zersetzung bei 128—138° und reduziert Fehlingsche Lösung schon in der Kälte.

56) *Symm. Phenylbenzylhydrazin* stellte Hr. Dr. H. Jost nach den Angaben von O. Schlenk[2]) aus Benzaldehydphenylhydrazon her.

Das Verfahren wurde in folgender Weise etwas abgekürzt und vereinfacht: Zu einer siedenden Lösung von 20 g Benzaldehydphenylhydrazon in 300 ccm Alkohol gibt man innerhalb 3—4 Stunden unter Durchleiten von CO_2 etwa 400 g dreiprozentiges Natriumamalgam, kühlt dann ab, säuert unter Wasserkühlung mit verdünnter Salzsäure schwach an, gießt vom Quecksilber ab und fügt nun konz. Salzsäure hinzu; das in Krystallblättern abgeschiedene Hydrochlorid wird abgesaugt, die Mutterlauge liefert nach dem Einleiten von Chlorwasserstoff über Nacht noch eine weitere Krystallisation. Ausbeute etwa 14 g reines Hydrochlorid.

Die Umlagerung wurde durch mehrtägiges Stehenlassen mit Alkohol und konz. Salzsäure, mit ätherischer Lösung von Chlorwasserstoff, mit stärkster wäßriger Salzsäure oder mit verdünntem Alkohol, der Salzsäure und Zinnchlorür enthielt, versucht. In keinem Falle ließ sich eine Veränderung nachweisen.

---

[1]) Vgl. dazu v. Pechmann u. Runge, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1697 Anm. (1894).

[2]) J. pr. [2] 78, 50 (1908).

Digitized by Google

Im Gegensatz dazu wird nach neueren Beobachtungen von Franzen und Fürst[1]) das *o*-Aminoderivat $H_2N.C_6H_4.NH.NH.CH_2.C_6H_5$ durch verdünnte Mineralsäuren sehr leicht verändert, wobei 2-Phenyl-benzimidazol, Benzylamin, *o*-Phenylendiamin und Ammoniak entstehen.

57) Beim *symm. Dibenzylhydrazin*[2]) versuchte Herr Dr. P. Schmidt Umlagerung durch eintägiges Stehenlassen von 5 g des Hydrochlorids mit 30 g konz. Schwefelsäure zu erzielen; die Aufarbeitung ergab aber nur unverändertes Dibenzylhydrazin. Bei energischerer Säurewirkung erfolgte weitgehende Zersetzung[3]).

Über Sulfaminphthalsäure und Sulfimidphthalsäure;

von *Th. Zincke* und *H. Greune.*

[Aus dem Chemischen Institut der Universität zu Marburg.]

(Eingelaufen am 11. August 1921.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns[4]), ausgehend vom *Naphthsultam*, die *Sulfimidphthalsäure* (I) in reinem Zustande dargestellt und ihre Beziehungen zur *Sulfaminphthalsäure* (II) klargelegt. Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure geht das *Sulfimid* rasch und leicht in die *Sulfaminsäure* über; umgekehrt kann diese durch Erhitzen für sich oder durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in das *Sulfimid* übergeführt werden.

---

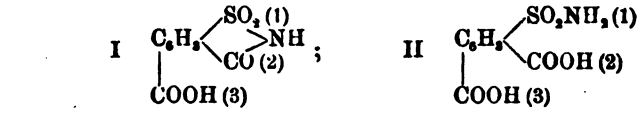
[1]) Diese Annalen 412, 17, 32 (1917).

[2]) Curtius, J. pr. [2] 62, 92 (1900).

[3]) Vgl. auch Franzen u. Kraft — J. pr. [2] 84, 128, 137, 138 (1911) — über Spaltung von α,β-Dibenzylphenylhydrazin und von Tribenzylhydrazin durch Salzsäure.

[4]) Zincke, diese Annalen 416, 65 (1918).

Digitized by Google



Die *Sulfimidphthalsäure* oder *Saccharincarbonsäure* ist wasserfrei, während die *Sulfaminphthalsäure* mit 1 Mol Wasser krystallisiert.

Beide Verbindungen sind schon vor längerer Zeit von amerikanischen Chemikern, namentlich von Stokes, untersucht worden[1]), welche sie durch Oxydation von *α*-Naphthalinsulfamid mit Kaliumpermanganat in stark alkalischer Lösung erhielten. Die betreffenden Mitteilungen enthalten aber, worauf schon Zincke hingewiesen hat, verschiedene Irrtümer; die beiden Säuren werden verwechselt, die mit 1 Mol Wasser krystallisierende *Sulfaminsäure* wird als *Sulfimid* mit 2 Mol Krystallwasser aufgefaßt, der leichte Übergang des *Sulfimids* in die *Sulfaminsäure* übersehen. Im Beilsteinschen Handbuch (Bd. II, 1824) wird in bezug auf die Säure dieser Fehler nicht gemacht, die von Stokes als *Sulfimidphthalsäure* mit 2 Mol Wasser beschriebene Säure ist dort als *Sulfaminphthalsäure* mit 1 Mol Wasser aufgeführt; es werden aber auch alle von Stokes dargestellten Salze von dieser Säure hergeleitet. Von Salzen der *Sulfimidphthalsäure* ist nicht die Rede und auch diese selbst wird nur als Anhydrid kurz erwähnt. Zu dieser Auffassung der Salze hat wohl der Umstand geführt, daß sie Wasser enthalten, also die Zusammensetzung der *wasserfreien sulfaminsauren Salze* besitzen. Mit Ausnahme des *Bariumsalzes* leiten sich aber die von Stokes beschriebenen Salze von der *Sulfimidphthalsäure* ab, ebenso die *Ester*, welche auch im Handbuch von Beilstein richtig formuliert sind.[2])

[1]) Comstock, Am. chem. Journ. 5, 106 (1883); Stokes a. a. O. 6, 262 (1884); Moulton, a. a. O. 13, 193 (1891).

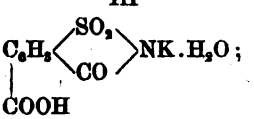
[2]) Vgl. auch Zincke, diese Annalen 416, 72 (1918). Die Bemerkung in bezug auf die Ester (S. 74) beruht, wie aus dem oben Gesagten hervorgeht, auf einem Irrtum.

Digitized by Google

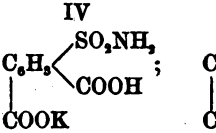
Wir haben die Untersuchung der beiden Säuren wieder aufgenommen, dabei die Versuche von Stokes und von Moulton wiederholt und weiter ausgedehnt. Zunächst konnte festgestellt werden, daß sowohl die *Sulfimidphthalsäure* als auch die *Sulfaminphthalsäure* gut charakterisierte Salze bilden. Beide Säuren sind zweibasisch, die *Sulfimidsäure* ist die stärkere (vgl. unten).

Als Ausgangsmaterial diente das *saure Kaliumsalz*, wie es nach dem Verfahren von Stokes und Moulton durch Oxydation von α-Naphthalinsulfamid in alkalischer Lösung erhalten wird. Stokes faßt das Salz als *Stickstoff-Kaliumsalz* des *Sulfimids* auf, entsprechend der Formel III; bei der Zersetzung des Salzes mit Salzsäure erhielt er aber, wie wir jetzt wissen, die *Sulfaminsäure*; es liegt also die Möglichkeit vor, daß sich das Salz von dieser Säure ableitet (Formel IV)

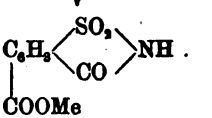
III



IV



V



Die Annahme von Stokes ist aber richtig, das Salz entspricht der Formel III, wir haben die *Sulfimidphthalsäure* daraus abscheiden und es umgekehrt aus dieser Säure darstellen können.

Zum weiteren Beweis, daß das Kalium an Stickstoff gebunden ist, wurde das Salz in den *Methylester* übergeführt und dieser durch Salzsäure gespalten, wobei *Methylamin* erhalten wurde.[1])

Aus dem *saurem Kaliumsalz* (III) hat Stokes durch Fällungsreaktion ein *saures* und ein *neutrales Silbersalz*, sowie ein *neutrales Bleisalz* dargestellt, die wasserhaltig

[1]) Stokes hat den Beweis dadurch erbracht, daß er den aus dem sauren Silbersalz dargestellten Ester mit Phosphorchlorid behandelte und das Reaktionsprodukt mit Methylalkohol zersetzte; er erhielt einen Dimethylester, identisch mit dem aus dem neutralen Silbersalz dargestellten.

Digitized by Google

waren, also die Zusammensetzung der *sulfaminsauren Salze* zeigten. Es sind aber Salze der *Sulfimidphthalsäure*, wir haben die Säure aus ihnen darstellen können, erhielten das *neutrale Silbersalz* aber wasserfrei. In bezug auf diese Salze kann also kein Zweifel sein, es sind *Salze* des *Sulfimids*. Auch das *neutrale Kaliumsalz* und das *Kalium–Ammoniumsalz*, die wenig charakteristisch sind, gehören fraglos hierher, die Angaben im Beilsteinschen Handbuch müssen berichtigt werden.

Das von Stokes beschriebene *neutrale Bariumsalz* gehört dagegen nicht hierher, er hat es aus der vermeintlichen *Sulfimidphthalsäure*, also aus *Sulfaminphthalsäure* dargestellt, es ist ein Salz dieser Säure.

Das richtige Salz erhält man aus der *freien Sulfimidphthalsäure* durch Sättigen mit Barytwasser; durch seine Leichtlöslichkeit unterscheidet es sich weitgehend von dem sulfaminsauren Salz.

Auch das *saure Carboxyl–Kalium-* und *-Silbersalz* der *Sulfimidphthalsäure* (Formel V) hat sich, ausgehend von den *sauren Salzen* der *Sulfaminsäure* (Formel IV), darstellen lassen. Das Kaliumsalz ist leicht löslich und geht in wäßriger Lösung leicht in das *Stickstoff–Kaliumsalz* (III) über.

Salze der *Sulfaminsäure* sind, außer dem *neutralen Bariumsalz*, noch nicht bekannt, sie sind aus der freien Säure leicht darstellbar. Besonderes Interesse verdient das *saure Kaliumsalz*, dem ohne Frage die Formel IV zukommt, das Kaliumatom steht sicher nicht an dem mittleren Carboxyl (vgl. unten und bei den Estern).

In wäßriger Lösung geht das Salz leicht in das gleich zusammengesetzte, bedeutend schwerer lösliche *Stickstoff–Kaliumsalz* des *Sulfimids* (III) über. Durch Fällung kann aus ihm das ebenfalls wasserfreie *saure Silbersalz* dargestellt werden, während man das *neutrale Silbersalz* durch Fällen einer neutralisierten Lösung der Sulfaminsäure erhält. Das *neutrale Bariumsalz* zeichnet sich durch große Schwerlöslichkeit aus, es kann durch

Digitized by Google

Fällung mit Chlorbarium dargestellt werden und ist für die Sulfaminsäure sehr charakteristisch.

Die *sauren Salze* der *Sulfaminsäure* (Formel IV) verhalten sich beim Erhitzen wie die freie Säure, sie verlieren bei 150° 1 Mol Wasser und gehen in die *Carboxylsalze* des *Sulfimids* über (Formel V); wir haben so, wie schon gesagt, das *Kalium-* und das *Silbersalz* dargestellt. Dieser Übergang ist auch ein Beweis dafür, daß in den sauren sulfaminsauren Salzen das Metallatom nicht an dem mittelständigen Carboxyl steht. Salze dieser Art scheinen vorläufig nicht zugänglich zu sein.

Die leicht eintretende Umwandlung des *sauren sulfaminsauren Kalis* in das *Stickstoff–Kaliumsalz* des *Sulfimids* wirft auch ein Licht auf die Entstehung dieses Salzes bei der Oxydation von *α*-Naphthalinsulfamid mit Kaliumpermanganat. Es ist wenig wahrscheinlich, daß sich bei dieser Oxydation direkt das *Sulfimid* bildet, die alkalische Oxydationsflüssigkeit kann nur *Sulfaminsäure* enthalten; beim Versetzen der eingedampften Lösung mit Salzsäure wird sich also zunächst das saure Salz der Sulfaminsäure bilden, das meistens in Lösung bleibt und dann in das schwer lösliche, gleich zusammengesetzte Stickstoffsalz übergeht. Bei einigen Darstellungen haben wir aber auch die Abscheidung der feinen Nadeln des sulfaminsauren Salzes beobachten können, denen sich bald dicke Spieße des Sulfimidsalzes beimengten, in die schließlich auch die feinen Nadeln übergingen.[1])

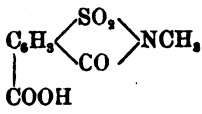
Eingehend sind auch die Ester beider Säuren untersucht worden. Von der *Sulfimidphthalsäure* haben wir

[1]) In Übereinstimmung mit dieser Annahme fanden **Fahlberg u. List** (Ber. d. d chem. Ges. 21, 242 (1888)), daß bei der Oxydation von *o-Toluolsulfamid* in alkalischer Lösung mit Permanganat *o-Sulfaminbenzoesäure* entsteht; sie geben aber weiter an, daß, wenn die Oxydation in neutraler Lösung stattfindet, sich *Benzoesäuresulfimid* bilde, dieses immer das ursprüngliche Oxydationsprodukt sei und erst durch das Alkali in die *o-Sulfaminbenzoesäure* übergehe (vgl. auch im exp. Teil das Verhalten der Sulfimidphthalsäure).

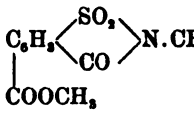
Digitized by Google

die drei theoretisch möglichen Methylester darstellen können:

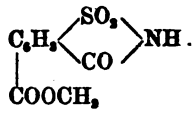
VI



VII

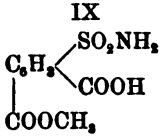


VIII

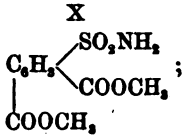


Von der *Sulfaminphthalsäure* dagegen nur zwei (IX und X); der zweite saure Ester (XI) konnte nicht erhalten werden.

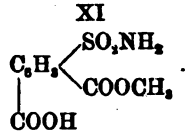
IX



X



XI



Der *Stickstoffester* des *Sulfimids* (VI), den Stokes bereits in Händen hatte, ist aus dem entwässerten Kalium- und Silbersalz durch Einwirkung von Jodmethyl dargestellt, die Reaktion verläuft aber nicht glatt (vgl. den Versuchsteil). Aus dem Neutralester (VII) entsteht er durch Behandeln mit Alkali.

Der *Stickstoffester* ist sehr beständig, er widersteht der Einwirkung von verdünnter Salzsäure und von Alkali, eine Aufspaltung des Sacharinringes und damit Übergang in ein Sulfaminsäurederivat tritt nicht ein. Mit konz. Salzsäure erhitzt, zersetzt er sich unter Abspaltung von *Methylamin*. Auch beim Behandeln mit Salzsäure in methylalkoholischer Lösung findet keine Ringspaltung statt, es entsteht lediglich der *Neutralester* (VII), während die freie Sulfimidphthalsäure unter den gleichen Bedingungen in den *Dimethylester* der *Sulfaminsäure* (X) übergeht (vgl. auch den Versuchsteil).

Der *Dimethylester* des *Sulfimids* (VII), auch schon von Stokes dargestellt, kann leicht aus dem neutralen Kalium- und Silbersalz erhalten werden; beim Verseifen gibt er, wie schon erwähnt, den Stickstoffester.

Der *Carboxylester* (VIII) ist auf verschiedene Weise zugänglich; zunächst aus dem entsprechenden Silbersalz,

Digitized by Google

dann aber auch aus den *beiden Estern* der *Sulfaminsäure*. Aus dem sauren Ester (IX) entsteht er beim Erhitzen unter Abspaltung von Wasser; eine Bildungsweise, die dem Übergang der *Sulfaminsäure* in das *Sulfimid* entspricht und die auch wohl beweisend für die Konstitution des sauren Esters ist. Aus dem Neutralester (X) kann er durch vorsichtiges Behandeln mit Alkali erhalten werden, was insofern bemerkenswert ist, als die freie Sulfaminsäure gegen Alkali beständig ist (vgl. auch unten).

Von den beiden Estern der *Sulfaminphthalsäure* ist der *neutrale Ester* (X) sehr leicht darstellbar; aus dem Silbersalz mit Jodmethyl, aus der freien Säure durch Behandeln mit Methylalkohol und Salzsäure, auf welche Weise er schon von Zincke[1]) und von Moulton[2]) erhalten worden ist; ebenso leicht bildet er sich aus dem *Sulfimid* bei der Einwirkung von Alkohol und Salzsäure. Er entsteht aber auch aus dem *Sulfimid* neben dem *sauren Ester* (IX) durch einfaches Erhitzen mit Methylalkohol. Dieser Verlauf der Reaktion kam uns unerwartet, wir hofften auf diese Weise den *zweiten sauren Ester* (XI) zu erhalten, haben ihn aber nicht auffinden können. Vielleicht entsteht er als Zwischenprodukt und geht schließlich in den *Neutralester* über. Die Bildung des *sauren Esters* von Formel IX aus dem Sulfimid kann wohl nur so zustande kommen, daß zunächst der Carboxylester des Imids (VIII) entsteht, der dann unter Aufnahme von Wasser und Ringspaltung in den sauren Ester übergeht; wird in gleicher Weise auch Methylalkohol aufgenommen, so entsteht der *Neutralester*.

Außer auf dem angegebenen Wege läßt sich der *saure Methylester der Sulfaminsäure* (IX) auch durch längeres Erhitzen der Säure mit Methylalkohol auf 100° darstellen, weniger gut aus dem entsprechenden Silbersalz.

Der *Ester* zeigt ein eigenartiges Verhalten gegen Wasser, beim Erhitzen damit tritt eine partielle Zer-

[1]) Diese Annalen **416**, 85 (1918).

[2]) Am. chem. Journ. **13**, 198 (1891).

Digitized by Google

setzung ein, es entsteht freie *Sulfaminsäure* und der *Neutralester*. Alkali verseift ihn unter Bildung von *Sulfaminsäure*, während der *Neutralester*, wie schon Zincke gefunden hat[1]), *Sulfimid* liefert. Als Zwischenprodukt bildet sich der schon erwähnte *Carboxylester* des *Sulfimids* (VIII), der auf diese Weise leicht zugänglich ist.

Dieser Ringschluß tritt auch bei der Einwirkung von Ammoniak auf den *Neutralester* ein; durch Behandeln mit verdünntem Ammoniak kann man ihn in den *Carboxylester* des *Sulfimids* (VIII) überführen, während bei Anwendung von konz. Ammoniak die Reaktion weitergeht. Aus dem *Diäthylester* erhielt Moulton[2]) das *Amid* des *Sulfimids*, die Gruppe $COOC_2H_5$ geht in $CO.NH_2$ über.

Bei Ausschluß von Wasser bei der Verseifung der *Neutralester* der *Sulfaminsäure* findet dagegen kein Ringschluß, kein Übergang in das *Sulfimid* statt. Wird der *Methylester* in methylalkoholischer Lösung verseift, so erhält man *Sulfaminsäure* und ebenso verhält sich der *Diäthylester* beim Verseifen bei Gegenwart von Alkohol.

Die Tatsache, daß auch das mittelständige Carboxyl der Sulfaminsäure leicht esterifiziert wird, spricht anscheinend gegen die sog. V. Meyersche Regel, aber doch nur scheinbar, die Esterifikation wird so verlaufen, daß sich unter dem Einfluß der Salzsäure zunächst das *Sulfimid* bildet und dieses dann in den *Dialkylester* übergeht. Einen direkten Beweis dafür können wir allerdings nicht beibringen, wir haben das *Sulfimid* als Zwischenprodukt nicht festzustellen vermocht, haben aber die *Sulfaminsäure* in Eisessiglösung durch Salzsäuregas in das *Sulfimid* überführen können.

Wie schon eingangs gesagt wurde, ist die *Sulfimidphthalsäure* eine stärkere Säure als die *Sulfaminphthalsäure*. Es prägt sich das deutlich in der Leitfähigkeit beider Säuren aus.

---

[1]) Diese Annalen **416**, 85 (1918).

[2]) Am. chem. Journ. **13**, 193 (1891).

Digitized by Google

Leitfähigkeit bei 25°.

Sulfimidphthalsäure			*Sulfaminphthalsäure*		
v	100	200	v	100	200
Δv[1])	338	350	Δv[1])	209	249

Der Umstand, daß wir es hier mit zweibasischen Säuren zu tun haben, deren zweite Stufen ebenfalls von ansehnlicher Stärke sein dürften, gestattet nicht, die Spaltungskonstante zu berechnen. Immerhin ist, wie die Werte des Leitvermögens zeigen, die erhebliche Überlegenheit der *Sulfimidphthalsäure* in ihrer Stärke gegenüber der *Sulfaminphthalsäure* wenigstens qualitativ unverkennbar. Die Verhältnisse liegen hier wie bei dem *Benzoesäuresulfimid* und der *o-Sulfaminbenzoesäure*; nach den Untersuchungen von Hantzsch und Vögelen[2]) ist das *Sulfimid* die stärkere Säure.

In die Stärkeverhältnisse der *beiden* sauren Funktionen der *Sulfimidphthalsäure* hat sich ein Einblick gewinnen lassen durch Bestimmungen des Leitvermögens der beiden Monomethylester dieser Säure, des *Carboxylesters* und des *Stickstoffesters* (Formel VIII und VI).

Die Ergebnisse waren folgende:

Leitfähigkeit bei 25°.

Carboxylester		*Stickstoffester*	
v	400	v	400
Δv	348	Δv	258

Nimmt man als molares Grenzleitvermögen bei den beiden Estern den runden Wert 375 an, so berechnet sich die Säurekonstante des *Carboxylesters*, also die Stärke der Säurefunktion der *Sulfimidgruppe* zu $K_{NH} = 0{,}03111$, und analog die des *Stickstoffesters*, also die Stärke der Säurefunktion der *Carboxylgruppe* zu $K_{COOH} = 0{,}0038$.

Hieraus ist mit aller Deutlichkeit ersichtlich, daß die *Sulfimidgruppe* als Säure wesentlich stärker ist, als die *Carboxylgruppe*. Letztere zeigt sich auch, etwa um

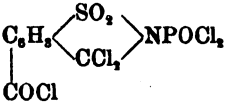
[1]) Molares Leitvermögen.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3159 (1901).

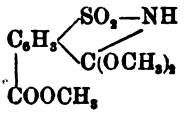
Digitized by Google

das Doppelte, stärker sauer, als die erste Säurestufe der Phthalsäure.

Zu interessanten Ergebnissen hat auch die Untersuchung der Produkte geführt, die mit Phosphorpentachlorid aus dem *Stickstoff–Kaliumsalz* bei 150—160° entstehen. Stokes, der die Einwirkung bei 100° vor sich gehen ließ, nimmt an, daß sich dabei eine Verbindung von der Formel:

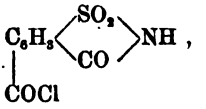


bilde, die bei der Zersetzung mit Methylalkohol in einen *Trimethylester*:



übergehe.

Nach unseren Beobachtungen entsteht bei 100° eine derartige Phosphorverbindung nicht; das Reaktionsprodukt gibt mit Methylalkohol keinen Trimethylester, sondern den *Dimethylester* der *Sulfaminsäure* (X), enthält also jedenfalls nur das einfache Chlorid:



dessen Isolierung allerdings nicht gelungen ist. Im übrigen verweisen wir bezüglich des näheren auf den Versuchsteil.

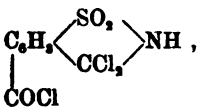
Bei 150—160° geht die Reaktion weiter, man erhält in guter Ausbeute eine leicht zu isolierende Verbindung von der Formel:

$$C_8H_3O_3Cl_2NS,$$

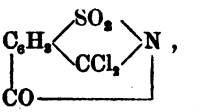
deren Entstehung wohl so zu deuten ist, daß sich zunächst ein Trichlorderivat (XII) bildet, welches 1 Mol Salzsäure verliert. Zwei Formeln (XIII und XIV) würden dann in Betracht kommen, je nachdem die Abspaltung der Salzsäure erfolgt.

Digitized by Google

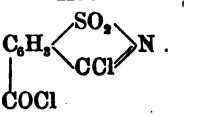
XII



XIII

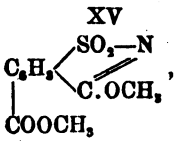


XIV

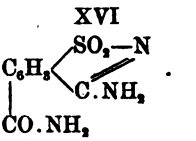


Das Verhalten des *Dichlorids* spricht entschieden zugunsten der Formel XIV; durch Erhitzen mit Wasser läßt es sich in die *Sulfimidphthalsäure* überführen, eine Umwandlung, die bei einer Verbindung, wie sie durch Formel XIII ausgedrückt wird, kaum eintreten wird, die Bindung zwischen CO und N dürfte sich nicht so leicht lösen. Bei der Einwirkung von Methylalkohol entsteht aus dem *Dichlorid* ein *Dimethylester*, bei der von Ammoniak ein *Diamid*, Verbindungen, die sich ungezwungen durch die Formeln XV und XVI ausdrücken lassen, während man, von der Formel XIII ausgehend, namentlich in bezug auf das Diamid, zu ganz unwahrscheinlichen Formeln kommt.

XV



XVI



Beweisend für die Richtigkeit der dem *Dichlorderivat* gegebenen Formel (XIV) ist auch das Verhalten des *o-Benzoesäuresulfimids* gegen Phosphorpentachlorid. Wie Jesurun[1]) gefunden hat, gibt das *o-Benzoesäuresulfimid* beim Erhitzen mit Chlorphosphor auf 180° eine *Monochlorverbindung*, die unserem *Dichlorid* entspricht, sie verhält sich gegen Wasser, gegen Methylalkohol und gegen Ammoniak genau wie dieses.

Versuchsteil.

Darstellung des Ausgangsmaterials.

Bei der Darstellung des sauren Kaliumsalzes der Sulfimidphthalsäure sind wir, was die Mengenverhält-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2286 (1893).

Digitized by Google

nisse angeht, den Angaben von Moulton[1]) gefolgt, haben die Oxydation aber, bei Anwendung von 200 g α-Naphthalinsulfamid, in einem emaillierten Eisenkessel mit Rührwerk vorgenommen und das Permanganat in feingepulvertem Zustand in kleinen Mengen nach und nach zugesetzt. Man erwärmt, um die Oxydation in Gang zu bringen, die alkalische Lösung des Sulfamids gelinde, darf aber bei der Oxydation die Temperatur nicht über 80° steigen lassen; erst wenn alles Permanganat eingetragen ist, erhitzt man kurze Zeit zum Sieden, zersetzt noch vorhandenes Permanganat durch Alkohol, koliert, preßt ab und zieht den Manganschlamm einmal mit heißem Wasser aus. Die vereinigten alkalischen Flüssigkeiten werden nahezu mit Salzsäure neutralisiert und eingedampft, bis eine Probe beim Erkalten und Reiben Krystalle von Kaliumsulfat abscheidet. Man läßt dann vollständig erkalten, gießt von den ausgeschiedenen Krystallen ab und säuert unter Abkühlen ausreichend, aber nicht zu stark mit konz. Salzsäure an.[2]) Meistens scheidet sich das *saure Kaliumsalz* erst nach längerem Stehen in charakteristischen dicken harten Spießen, seltener in Blättchen oder Nadeln ab, doch haben wir auch einigemal die Abscheidung des leichter löslichen *sauren sulfaminphthalsauren Kaliums* beobachtet, das sich dann beim Stehen in das andere Salz umwandelte. Durch Umkrystallisieren aus Wasser wird das Kaliumsalz gereinigt. Aus 200 g Naphthalinsulfamid wurden im günstigsten Falle 40 g Kaliumsalz erhalten.

Aus dem sauren Kaliumsalz lassen sich beide Säuren, die *Sulfimidphthalsäure* und die *Sulfaminphthalsäure*, ohne Schwierigkeiten gewinnen. Zur Darstellung der Sulfaminphthalsäure erhitzt man das Kaliumsalz mit ausreichend n-Salzsäure $^1/_2$—1 Stunde im Wasserbad und läßt dann

---

[1]) Am. chem. Journ. 13, 194 (1891).

[2]) Ein zu starkes Ansäuern muß vermieden werden, da sich sonst viel Phthalsäure mit ausscheidet.

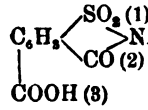
Digitized by Google

erkalten; das Salz geht rasch in Lösung und beim Erkalten scheidet sich die Säure fast vollständig ab.

Die Abscheidung der Sulfimidphthalsäure aus dem Kaliumsalz gelingt bei größeren Mengen sicher nur mit konz. Schwefelsäure. Man erwärmt das feingepulverte Salz unter Umrühren mit der konz. Säure etwa $^1/_2$ Stunde im Wasserbad, läßt dann erkalten und gießt auf Eis. Auf 10 g Kaliumsalz wendet man etwa 20 ccm Säure an. Das ausgeschiedene Sulfimid wird durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt.

Bei kleineren Mengen kommt man auch mit Salzsäure oder Salpetersäure zum Ziel, muß aber längeres Erwärmen vermeiden. Man löst das Kaliumsalz in warmem Wasser, läßt etwas abkühlen und setzt dann konz. Salzsäure oder Salpetersäure (1,4) zu, die man vorher mit etwas Wasser verdünnt und mit Eis gekühlt hat. Beim Reiben mit einem Glasstab scheidet sich die Säure rasch ab; sie wird abgesaugt und mit kalter verdünnter Salzsäure nachgewaschen.

Sulfimidphthalsäure, Sacharincarbonsäure,



Das auf angegebene Weise dargestellte *Sulfimid* stimmt im Verhalten und in den Eigenschaften vollständig mit der aus dem Naphthsultam erhaltenen und als *Sacharincarbonsäure* bezeichneten Verbindung überein; wir haben dem früher Gesagten[1]) nur wenig hinzuzufügen.

Die Säure krystallisiert in Nadeln, schmilzt bei raschem Erhitzen unter Zersetzung bei 275—276°; bei langsamem Erhitzen tritt diese Zersetzung schon bei 240—245° ein. Über die Zersetzungsprodukte sind wir trotz mehrfacher Versuche noch nicht ins klare gekommen. 100 Tle. Wasser lösen bei gewöhnlicher Tem-

[1]) Diese Annalen 416, 81 (1918).

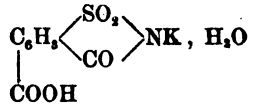
Digitized by Google

peratur 3,4 Tle. der Säure auf.[1]) Beim Erhitzen mit Wasser tritt, wie mehrfach erwähnt, lamgsam Umwandlung in *Sulfaminphthalsäure* ein, rasch erfolgt sie bei Gegenwart von Salzsäure. Gegen Alkali (n- oder 2 n-NaOH) ist die Säure dagegen beständig, wir haben die früheren Versuche wiederholt und sind zu demselben Resultat gekommen, auch alkoholisches Kali führt keine Aufspaltung des Sacharinringes herbei. Wie durch Wasser, so geht die Sacharincarbonsäure auch durch Alkohole (Methyl- und Äthylalkohol) leicht in Sulfaminphthalsäure über. Erhitzt man sie mit diesen Alkoholen im geschlossenen Rohr auf 100°, so bildet sich neben dem Neutralester dieser Säure ein saurer Ester (vgl. unten); bei Gegenwart von Salzsäure, auch von wenig, entsteht nur der Neutralester.

Gegen Phosphorpentachlorid verhält sich die Säure ähnlich wie Sacharin (vgl. unten).

Salze der Sulfimidphthalsäure.

Zur Darstellung der Salze kann man von der freien Säure oder von dem sauren Kaliumsalz ausgehen. Da hierbei ein Übergang in sulfaminphthalsaure Salze nicht ausgeschlossen erscheint, so haben wir die dargestellten Salze vorsichtig mit Salzsäure zersetzt und so aus allen die Sulfimidphthalsäure erhalten. Bei den Silbersalzen wurde das Sulfimid von dem Chlorsilber durch warmes Wasser oder durch Eisessig getrennt.

Saures Stickstoff–Kaliumsalz, 

Die Darstellung durch Oxydation von α-Naphthalinsulfamid ist oben beschrieben. Aus heißem Wasser, worin es leicht löslich ist, krystallisiert das Salz meistens

[1]) 10 ccm einer bei 13° gesättigten wäßrigen Lösung erforderten zur Neutralisation 30,2 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

Digitized by Google

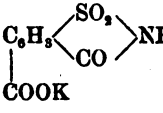
in dicken harten Spießen, bisweilen auch in Nadeln, selten in Blättchen. Alle diese Formen enthalten 1 Mol Wasser, das im luftverdünnten Raum bei 100° leicht entweicht. In kaltem Wasser ist das Salz schwer löslich; 100 Tle. lösen bei mittlerer Temperatur nur 0,6 Tle.[1]); bei stärkerem Erhitzen gibt es Kohlendioxyd ab, der Rückstand schmeckt intensiv süß, enthält also wohl Sacharin. Mit Jodmethyl reagiert das saure Kaliumsalz erst bei Temperaturen über 200° unter Bildung des entsprechenden sauren Esters.

Auch aus der *Sulfaminsäure* läßt sich mit Hilfe des sauren Kaliumsalzes (IV) das Stickstoff–Kaliumsalz darstellen. Beim Umkrystallisieren aus warmem Wasser geht das sulfaminsaure Salz mehr oder weniger rasch in die gleich zusammengesetzte Sulfimidverbindung über (vgl. bei der Sulfaminsäure).

I. 0,3693 g verloren bei 100° im luftverdünnten Raume 0,0245 H_2O. 0,3294 g des trockenen Salzes gaben 0,0992 K_2SO_4.
II. 0,3946 g verloren 0,0256 H_2O und gaben 0,1188 K_2SO_4.
III. 0,4530 g verloren 0,0295 H_2O und gaben 0,1388 K_2SO_4.

	Ber. für $C_8H_4O_5SNK, H_2O$	Gef. I	II	III
H_2O	6,36	6,63	6,49	6,51
K	13,80	13,51	13,51	13,75

I Spieße, II Nadeln, III aus Sulfaminsäure dargestellt.

Saures Carboxyl–Kaliumsalz, 

Aus dem sauren Kaliumsalz der Sulfaminsäure durch Erhitzen auf 150° dargestellt. Weißes krystallinisches Pulver, in Wasser leicht löslich; beim Erwärmen mit Wasser geht es rasch in das schwer lösliche N-Kaliumsalz über. Die in der Kälte hergestellte wäßrige Lösung scheidet auf Zusatz von Salzsäure Krystalle des Sulfimids

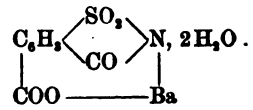
[1]) 30 ccm einer bei 19° gesättigten Lösung erforderten zur Neutralisation 6,6 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

Digitized by Google

(Schmelzp. 275—276°) aus. Mit Jodmethyl haben wir auch bei 230° noch keine bemerkenswerte Einwirkung erzielt.

Zur Neutralisation gebraucht das Salz 1 Äq. Alkali.

0,2310 g verbrauchten 8,6 ccm $^n/_{10}$-NaOH (ber. 8,7 ccm).

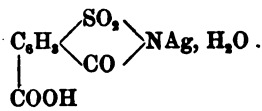
Neutrales Bariumsalz, 

Aus dem Phthalsäuresulfimid durch Lösen in überschüssigem Barytwasser dargestellt. Man entfernt den Überschuß durch Einleiten von Kohlensäure, filtriert und dampft im Wasserbad ein, bis eine Probe fast vollständig erstarrt. Die krystallinische Masse wird abgepreßt, in wenig heißem Wasser gelöst und das gleiche Vol. Alkohol zugefügt; das Salz scheidet sich in Krystallen aus.

Schöne, weiße, meist zu Aggregaten vereinigte Nadeln, leicht löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol (94—95 Proz.); das Salz verliert das Krystallwasser leicht im luftverdünntem Raum bei 100°.

0,2950 g verloren bei 100° im luftverdünnten Raume 0,0267 H_2O und gaben 0,1720 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_6H_3O_5NSBa, 2H_2O$	Gef.
H_2O	9,04	9,05
Ba	37,89	37,73

Saures Stickstoff–Silbersalz, 

Aus dem sauren Kaliumsalz durch Fällen mit Silbernitrat in warmer wäßriger Lösung dargestellt; man wendet einen kleinen Überschuß von Nitrat an (auf 5 g Kaliumsalz 3,5 g Silbernitrat). Nach vollständigem Erkalten wird abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Das Salz bildet flache, glänzende Nädelchen, in kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich, viel leichter in heißem, so daß es daraus umkrystallisiert werden

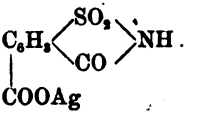
Digitized by Google

kann. Aus verdünnter Salpetersäure läßt es sich, entgegen den Angaben von Stokes, nicht ohne Zersetzung umkrystallisieren, bei Anwendung von n-Salpetersäure erhielten wir immer ein Gemenge von *Sulfaminphthalsäure* mit unverändertem Salz, das allerdings wie das ursprüngliche Silbersalz aussah (eine Ag-Bestimmung ergab nur 4,46 Proz. Ag).

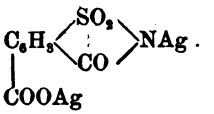
Das Salz enthält 1 Mol Krystallwasser, das im luftverdünnten Raum bei 100° leicht entweicht.

0,6724 g verloren bei 100° im luftverdünnten Raume 0,0328 H_2O und gaben 0,2707 AgCl.

	Ber. für $C_8H_4O_5NSAg, H_2O$	Gef.
H_2O	5,12	4,88
Ag	30,64	30,30

Saures Carboxyl–Silbersalz, 

Aus dem sauren sulfaminphthalsauren Silber durch Erhitzen auf 150° dargestellt. Es bildet ein weißes, fast amorphes Pulver, in Wasser kaum löslich. Mit Jodmethyl läßt sich aus ihm der entsprechende saure Carboxylmethylester darstellen, worin seine Bedeutung liegt. Aus dem entsprechenden sauren Kaliumsalz erhält man es durch Fällen mit Silbernitrat meistens nicht ausreichend rein, da das Kaliumsalz in wäßriger Lösung leicht in das Stickstoff–Kaliumsalz übergeht.

Neutrales Silbersalz, 

Das saure Kaliumsalz wird in warmer wäßriger Lösung genau mit Ammoniak oder Alkali neutralisiert und die Lösung nach dem Erkalten mit überschüssigem Silbernitrat ausgefällt, der Niederschlag abgesaugt, gut mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Digitized by Google

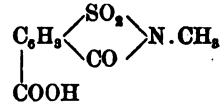
Weißes, wenig krystallinisches, in Wasser kaum lösliches Pulver; in warmer n-Salpetersäure löst es sich leicht, die Lösung scheidet bei längerem Stehen meistens *Sulfaminphthalsäure* ab. Das Salz ist wasserfrei, während es nach den Angaben von Stokes 1 Mol Wasser enthalten soll.

0,5695 g verloren im luftverdünnten Raum bei 100° 0,0021 H_2O und gaben 0,3680 AgCl.

	Ber. für $C_8H_5O_5NSAg_2$	Gef.
Ag	48,94	48,63

Ester der Sulfimidphthalsäure.

Die *Stickstoffester* und die *Neutralester* des *Sulfimids* lassen sich nur mit Hilfe der Salze darstellen; die freie Säure liefert bei der Esterifikation Ester der *Sulfaminsäure*. Außer dem *neutralen Methylester* und dem *Stickstoff-Methylester*, die schon Stokes beschrieben hat, haben wir den *Carboxyl-Methyl-* und *-Äthylester*, ausgehend von den *Sulfaminsäureestern*, darstellen können.

Stickstoff-Methylester, 

Aus dem entsprechenden wasserfreien Kalium- und Silbersalz durch Erhitzen mit Jodmethyl dargestellt. Die Reaktion verläuft merkwürdigerweise nicht glatt, immer entstehen Nebenprodukte: der *neutrale Ester*, *freie Sulfaminsäure* und zuweilen auch der *neutrale Ester dieser Säure*, namentlich dann, wenn die Einwirkung bei Gegenwart von Verdünnungsmitteln — absoluter oder verdünnter Methylalkohol oder Äther — vor sich geht.[1])

Man erhitzt das entwässerte Silbersalz mit überschüssigem Jodmethyl im geschlossenen Rohr 1 Stunde auf 100°, dunstet das noch vorhandene Jodmethyl ab, zieht den Rückstand wiederholt mit heißem Wasser aus

[1]) Auch Stokes erwähnt die Bildung eines Nebenproduktes vom Schmelzp. 156°.

Digitized by Google

und läßt erkalten. Der auskrystallisierte Ester wird durch Lösen in verdünntem Ammoniak von etwa entstandenem Neutralester getrennt, wieder mit Salzsäure ausgefällt und zweimal aus heißem Wasser umkrystallisiert.

Zur Darstellung aus dem Kaliumsalz erhitzt man das trockene Salz mit überschüssigem Jodmethyl einige Stunden auf 230°, dunstet das Jodmethyl ab, zieht das entstandene Jodkalium mit Wasser aus und krystallisiert den Rückstand aus heißem Wasser um. Der ausgeschiedene Ester wird wie oben gereinigt.[1])

Der *Stickstoff-Methylester* krystallisiert in schönen weißen Nadeln, sublimiert leicht und schmilzt bei 189°

---

[1]) Wir haben auch versucht, den *Stickstoff-Methylester* des *Sulfimids* bzw. die entsprechende *Sulfmethylaminphthalsäure* aus dem α-Naphthalinsulfmethylamid $C_{10}H_7SO_2NHCH_3$ durch Oxydation mit Kaliumpermanganat darzustellen.

15 g Sulfmethylamid wurden mit 900 ccm Wasser übergossen, 13—14 g Kalihydrat zugesetzt, die Mischung auf 50—70° erwärmt und nun unter stetigem Rühren nach und nach 70 g Permanganat eingetragen, vom Braunstein abfiltriert und etwas ausgewaschen. Das Filtrat wurde mit Salzsäure nahezu neutralisiert, auf etwa $^1/_6$ eingedampft, wobei sich eine kleine Menge *α-Naphthalinsulfamid* ausschied, und dann mit ausreichend Salzsäure versetzt, wodurch eine reichliche Ausscheidung des *Stickstoff-Kaliumsalzes* des *Sulfimids* erfolgte; der Stickstoffester oder die entsprechende Sulfaminsäureverbindung war nicht entstanden.

Dieses unerwartete Resultat hat uns veranlaßt, auch einen Oxydationsversuch mit *α-Naphthalinsulfanilid*: $C_{10}H_7SO_2NHC_6H_5$ anzustellen. Der Versuch wurde mit 20 g Anilid ausgeführt. Das Resultat war das gleiche, neben wenig unverändertem Anilid wurde das *Stickstoff-Kaliumsalz* des *Sulfimids* erhalten. Eine ähnliche Beobachtung haben übrigens schon Troeger u. Uhlmann bei der Oxydation von o-Toluolsulfanilid gemacht [Journ. prakt. Chem. [2] **51**, 435 (1895)].

Das zu unseren Versuchen dienende α-Naphthalinsulfanilid wurde aus dem Chlorid durch Einwirkung von Anilin dargestellt; es krystallisierte in derben farblosen Tafeln oder dicken Nadeln vom Schmelzp. 157° (gef.: C 67,70, H 4,70, N 5,04, S 11.03; ber.: C 67,81, H 4,62, N 4,94, S 11,32). Carleson [Bull. soc. chim. 27, 360 (1902)] beschreibt es als feine Nadeln vom Schmelzp. 112°.

Digitized by Google

(Stokes 186—187°). In Wasser und in Eisessig ist der Ester in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich. Methyl- und Äthylalkohol lösen ihn leicht, Benzol nur sehr wenig.

I. 0,1451 g gaben 0,2389 CO_2 und 0,0399 H_2O.
II. 0,1450 g „ 0,1428 $BaSO_4$.

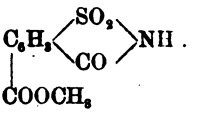
	Ber. für $C_9H_7O_5NS$	Gef. I	Gef. II
C	44,80	44,92	—
H	2,92	3,08	—
S	13,30	—	13,52

Im Gegensatz zu der freien Säure ist der Ester sehr beständig; die Überführung in ein Derivat der Sulfaminphthalsäure ist nicht gelungen. Man kann den Ester längere Zeit mit 2 n-Salzsäure auf dem Wasserbad erhitzen, ohne daß Veränderung eintritt, erst beim Erhitzen mit konz. Salzsäure findet Zersetzung statt, dann aber unter Abspaltung von Methylamin. In methylalkoholischer Lösung mit Salzsäure behandelt, geht der Ester in den Neutralester des Sulfimids über, während die freie Säure unter den gleichen Bedingungen den Neutralester der Sulfaminsäure liefert. Auch 2 n-Alkali ist bei 100° ohne Einwirkung, ebensowenig wirkt methylalkoholisches Kali ein, während der *Äthylester* des *Benzoesäuresulfimids* nach den Angaben von Fahlberg und List[1]) durch alkoholisches Kali in *Äthylaminosulfobenzoesäure* übergeht.

Abspaltung von Methylamin. Man erhitzt den Ester mit konz. Salzsäure etwa 2 Stunden auf 150°, setzt Alkali im Überschuß zu, erhitzt zum Sieden, fängt das Methylamin in verdünnter Salzsäure auf und dampft ein. Das so erhaltene Salz stimmt in allen Eigenschaften: Zerfließlichkeit, Verhalten gegen Platinchlorid und Carbylaminreaktion mit dem salzsauren Methylamin überein (vgl. auch den allgemeinen Teil).

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 1596 (1887).

Digitized by Google

Carboxyl-Methylester, 

Der Ester kann auf verschiedene Weise dargestellt werden. Aus dem entsprechenden Silbersalz (vgl. oben) erhält man ihn durch Erhitzen mit Jodmethyl auf 100°, Abdunsten des Jodmethyls und Ausziehen des Rückstandes mit heißem Benzol. Der beim Erkalten auskrystallisierte Ester enthält immer mehr oder weniger Neutralester; man zieht mit verdünntem Ammoniak aus, fällt sofort mit Salzsäure und krystallisiert aus Benzol um.

Auch die *Ester* der *Sulfaminphthalsäure* können zur Darstellung des Carboxylesters des Sulfimids dienen. Aus dem sauren Ester entsteht er beim vorsichtigen Erhitzen; man erhitzt im Proberohr über freier Flamme, bis das Schäumen aufhört und ruhiges Schmelzen eintritt. Die Schmelze wird nach dem Erkalten in wenig Wasser gelöst und die Lösung stehen gelassen; der Ester scheidet sich bald krystallinisch ab, durch Umkrystallisieren aus Benzol wird er gereinigt.

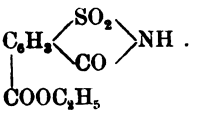
Der Neutralester der Sulfaminsäure läßt sich auf diese Weise nicht in den Carboxylester überführen, wohl aber durch Behandeln mit Alkali. Man schüttelt ihn so lange mit 2 n-Alkali, bis eben Lösung eingetreten ist, gießt die klare Lösung in überschüssige verdünnte Salzsäure und krystallisiert den ausgeschiedenen Ester aus Benzol um.

Der *Carboxyl-Methylester* krystallisiert in schönen, weißen Nadeln vom Schmelzp. 184—185°. In Äther und in Benzin ist er kaum löslich, in Wasser und in Alkohol ziemlich leicht. Benzol löst ihn in der Hitze leicht, viel weniger in der Kälte. Durch längeres Behandeln mit 2 n-Alkali wird er unter Bildung von *Sulfimidphthalsäure* verseift.

I. 0,1340 g gaben 0,2188 CO_2 und 0,0340 H_2O.
II. 0,1205 g „ 0,1175 $BaSO_4$.

Digitized by Google

	Ber. für $C_9H_7O_5NS$	Gef. I	II
C	44,80	44,55	—
H	2,92	2,85	—
S	13,30	—	13,43

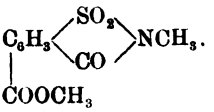
Carboxyl-Äthylester, 

Aus dem neutralen *Äthylester* der *Sulfaminsäure* durch vorsichtiges Behandeln mit 2 n-Alkali dargestellt und aus Benzol umkrystallisiert.

Kleine weiße Nadeln vom Schmelzp. 156—157°. In Wasser, Alkohol und heißem Benzol ist er leicht löslich, in kaltem Benzol ziemlich schwer. Von 2 n-Alkali wird er bei längerer Einwirkung verseift; es entsteht *Sulfimidphthalsäure.*

0,1024 g gaben 0,1762 CO_2 und 0,0317 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_9O_5NS$	Gef.
C	47,04	46,94
H	3,55	3,47

Dimethylester, 

Aus dem neutralen Silber- oder Kaliumsalz mit Jodmethyl leicht darstellbar.

Man erhitzt das Silbersalz kurze Zeit mit Jodmethyl auf 100°, verdampft das überschüssige Jodmethyl, zieht den Rückstand mit heißem Methylalkohol aus und läßt abdunsten; der Rückstand wird zur Entfernung saurer Nebenprodukte, meistens etwas Sulfaminsäure, mit verdünntem Ammoniak ausgezogen und dann aus verdünntem Methylalkohol (1:3) umkrystallisiert.

Zur Darstellung aus dem Kaliumsalz neutralisiert man das Stickstoff–Kaliumsalz genau mit Alkali, dampft ein und erhitzt den Rückstand unter Zusatz von Methylalkohol (auf 1 Tl. Salz etwa 3 Tle.) mit überschüssigem

Digitized by Google

Jodmethyl 5 Stunden auf 100°, saugt den nach dem Erkalten abgeschiedenen Ester ab[1]) und krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol um.

Der *Dimethylester* krystallisiert in schönen, glänzenden, leicht sublimierbaren Nadeln vom Schmelzp. 176°, den auch Stokes angibt. In Methyl- und Äthylalkohol und in Eisessig ist er in der Kälte ziemlich schwer, in der Wärme leicht löslich, Wasser löst ihn auch in der Hitze schwer.

I. 0,1346 g gaben 0,2333 CO_2 und 0,0445 H_2O.
II. 0,2019 g „ 0,1805 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{10}H_9O_5NS$	Gef. I	Gef. II
C	47,04	47,29	—
H	3,55	3,70	—
S	12,56	—	12,28

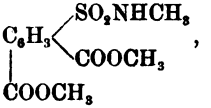
Durch Erwärmen mit 2 n-Alkali oder Ammoniak läßt sich der Ester leicht in den Stickstoffester überführen, weniger leicht gelingt die Verseifung mit 2 n-Salzsäure, man muß längere Zeit auf dem Wasserbad digerieren.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Stickstoff–Kaliumsalz.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das wasserfreie Stickstoff–Kaliumsalz verläuft je nach der Temperatur verschieden; bei 100° entsteht anscheinend nur das *Chlorid* der *Sulfimidphthalsäure*

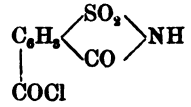
---

[1]) Aus der Lauge hat sich durch Abdunsten in geringer Menge ein Nebenprodukt abscheiden lassen, das aus Wasser in kleinen weißen Nadeln vom Schmelzp. 125° krystallisierte. Die Analysen stimmen für das Vorliegen eines Trimethylderivats: $C_{11}H_{13}O_6NS$, vielleicht



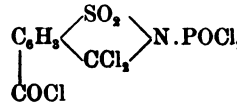
dessen Bildung nicht unmöglich ist (gef. C 46,02 und 45,85, H 4,46 und 4,39, S 11,62; ber. C 45,97, H 4,56, S 11,16).

Digitized by Google

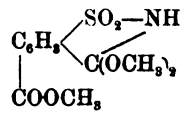


das aber nicht rein erhalten werden konnte. Bei 150 bis 160° geht die Reaktion weiter, man erhält ein sehr gut charakterisiertes *Dichlorid.*

Das bei 100° sich bildende Produkt ist bereits von Stokes untersucht worden; er hat es mit warmem Phosphoroxychlorid und etwas Äther ausgezogen und dabei, allerdings nur einmal, kleine Prismen vom Schmelzp. 120 bis 126° erhalten, für welche er die Formel



aufstellt (gef. 41,64 Cl, 6,88 P; ber. 42,51 Cl, 7,43 P). Die Mutterlauge, sowie auch eine kleine Probe der Krystalle, gab mit Methylalkohol einen bei 140,5—141,5° schmelzenden Ester, den Stokes als einen *Trimethylester*



ansieht (gef. 11,43 S, 5,18 und 4,89 N; ber. 11,15 S und 4,88 N); aus diesem Ester versuchte er durch vorsichtiges Verseifen mit Alkali, Fällen mit Silbernitrat und Behandeln des Silbersalzes mit Jodmethyl einen *Tetramethylester* darzustellen, erhielt aber den oben beschriebenen *Dimethylester* der *Sulfimidphthalsäure* (Schmelzp. 176°).

Wir haben die Versuche in etwas abgeänderter Form wiederholt, kommen aber zu anderen Ergebnissen. Die Einwirkung des Pentachlorids (2 Tle.) auf das entwässerte Kaliumsalz (1 Tl.) wurde durch halbstündiges Erhitzen im geschlossenen Rohr zu Ende geführt, das entstandene Oxychlorid im luftverdünnten Raum abdestilliert und der trockene Rückstand mit siedendem Benzol ausgezogen. Biem Erkalten, schneller auf Zusatz von Benzin, schieden

Digitized by Google

sich feine Täfelchen ab, die rasch abgepreßt und im Vakuum getrocknet, bei 116—120° schmolzen, also annähernd wie der von Stokes erhaltene Körper. Die Täfelchen enthielten Phosphor und ergaben bei der Analyse 30,02 Cl (0,2464 g gaben 0,2990 AgCl); ihre Eigenschaften und ihr Verhalten sprechen aber dafür, daß in ihnen das *Chlorid* des *Sulfimids*, gemengt mit Phosphorpentachlorid, vorliegt.[1]) Beim Liegen an der Luft tritt bald Zersetzung unter Bildung von *Sulfimidphthalsäure* ein, rasch erfolgt sie durch Wasser unter gleichzeitiger Bildung von Phosphorsäure, beim Behandeln mit Methylalkohol bildet sich der *Dimethylester* der *Sulfaminphthalsäure* (148°). Diesen Ester dürfte auch Stokes in Händen gehabt haben, nicht einen Trimethylester; eine Verbrennung würde einen sichereren Aufschluß gegeben haben als die Schwefel- und Stickstoffbestimmung. Auch die Umwandlung des vermeintlichen Trimethylesters in den *Dimethylester* des *Sulfimids* steht durchaus mit unserer Ansicht in Einklang, daß Stokes den *Dimethylester* der *Sulfaminsäure* in Händen gehabt hat.[2])

---

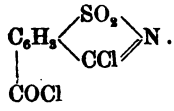
[1]) Ein Versuch, durch Einwirkung von Thionylchlorid auf die Sulfimidphthalsäure das Chlorid darzustellen, hat ebenfalls kein sicheres Resultat ergeben; er muß wiederholt werden. Die Einwirkung verläuft sehr langsam, es ist stundenlanges Erhitzen nötig. Der trocken gekochte Rückstand reagierte mit Methylalkohol unter Bildung des *Dimethylesters* der *Sulfaminsäure* (148°); ein Auszug mit heißem Benzol gab, auf Zusatz von Benzin, eine krystallinische, bei 161—164° schmelzende Abscheidung.

[2]) Auch aus Benzoesäuresulfimid (Sacharin) soll nach Brackett [Am. chem. Journ. 9, 407 (1887)] durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid bei 70—75° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Methylalkohol ein dem Trimethylester von Stokes entsprechender Dimethylester, $C_6H_4\begin{cases}SO_2—NH\\C(OCH_3)_2\end{cases}$ (gef. N 5,74, S 13,81 und 13,83) entstehen. Eine Nachprüfung dieser Versuche durch Jesurun [Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2286 (1893)] hat aber ergeben, daß hierbei kein Dimethylester, sondern der normale o-Sulfaminbenzoesäureester entsteht.

Digitized by Google

Einwirkung bei 150—160°.

Der Verlauf der Reaktion ist bereits im allgemeinen Teil erörtert, hier nur das Experimentelle.

Pseudosulfimidphthalsäuredichlorid, 

Man erhitzt das entwässerte Stickstoff–Kaliumsalz mit 2 Tln. Phosphorpentachlorid im offenen Rohr im Wasserbad, schmilzt, wenn die Einwirkung nachläßt, das Rohr zu, erhitzt noch 2 Stunden auf 150—160°, läßt erkalten und kühlt schließlich mit Eis ab. Das Rohr wird geöffnet, das Phosphoroxychlorid möglichst von den ausgeschiedenen Krystallen abtropfen gelassen, diese gut mit kaltem Benzin nachgewaschen, abgesaugt und nach dem Trocknen mit etwas Eiswasser verrieben, um noch vorhandenes Pentachlorid zu entfernen. Nach dem Absaugen, Auswaschen, Abpressen zwischen Fließpapier und Trocknen im Vakuum wird aus Eisessig umkrystallisiert.

Farblose Nadeln oder Spieße vom Schmelzp. 156°, leicht löslich in Benzol und in Chloroform, leicht auch in heißem Eisessig, mäßig löslich in der Kälte.

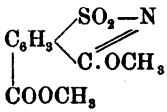
I. 0,1441 g gaben 0,1926 CO_2 und 0,0161 H_2O.
II. 0,2185 g „ 0,2354 AgCl und 0,1948 $BaSO_4$.
III. 0,1510 g „ 0,1631 AgCl.

	Ber. für	Gef.		
	$C_8H_5O_3Cl_2NS$	I	II	III
C	36,37	36,46	—	—
H	1,14	1,25	—	—
Cl	26,84	—	26,65	26,72
S	12,14	—	12,24	—

Beim Erwärmen mit Wasser geht das *Dichlorid* in *Sulfimidphthalsäure* über, bei längerem Kochen entsteht die *Sulfaminsäure*; Alkali löst es unter Wärmeentwicklung auf, Salzsäure scheidet aus der Lösung das Sulfimid ab. Beim Behandeln mit Ammoniak entsteht durch Austausch von Chlor das entsprechende *Diamid*, mit Methyl- und Äthylalkohol ein *Dialkylester;* eine teilweise Esterifikation

Digitized by Google

durch Ersatz von nur einem Chloratom gegen Alkyl ist nicht gelungen.

Dimethylpseudosulfimidphthalsäureester, 

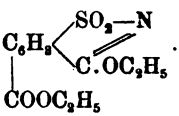
Man kocht das Dichlorid kurze Zeit mit Methylalkohol; beim Abkühlen scheidet sich der Ester aus.

Kleine, feine, farblose Tafeln vom Schmelzp. 163°; in Wasser kaum löslich; in Eisessig, Benzol und Methylalkohol in der Wärme leicht löslich, in der Kälte ziemlich schwer löslich.

I. 0,1218 g gaben 0,2108 CO_2 und 0,0406 H_2O.
II. 0,1713 g „ 0,1598 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{10}H_9O_5NS$	Gef. I	Gef. II
C	47,04	47,21	—
H	3,55	3,73	—
S	12,56	—	12,81

Beim Erwärmen mit 2 n-Alkali oder Ammoniak wird der Ester unter Bildung der *Sulfimidphthalsäure* verseift, auch Soda verseift ihn vollständig, eine teilweise Verseifung hat sich nicht erreichen lassen. Gegen 2 n-Salzsäure ist der Ester beständig; aus einer heißen Lösung scheidet er sich beim Erkalten unverändert aus.

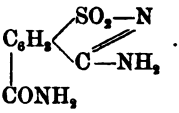
Diäthylpseudosulfimidphthalsäureester, 

Wie der Methylester dargestellt. Kleine, farblose Tafeln vom Schmelzp. 142—143°, in Löslichkeit und im Verhalten mit dem Methylester übereinstimmend.

I. 0,1343 g gaben 0,2505 CO_2 und 0,0593 H_2O.
II. 0,2165 g „ 0,1796 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{12}H_{13}O_5NS$	Gef. I	Gef. II
C	50,86	50,88	—
H	4,63	4,94	—
S	11,32	—	11,39

Digitized by Google

Pseudosulfimidphthalsäurediamid, 

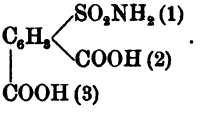
Man übergießt das feingepulverte Dichlorid mit konz. Ammoniak, läßt einige Zeit stehen, erwärmt wenige Minuten auf dem Wasserbade, saugt ab und krystallisiert aus viel heißem Wasser um.

Feine weiße Nadeln, bei 280° noch nicht schmelzend, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln auch in der Wärme schwer löslich.

I. 0,1913 g gaben 31 ccm Stickgas bei 14° u. 752 mm Druck.
II. 0,1780 g „ 0,1858 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_8H_7O_2N_3S$	Gef. I	Gef. II
N	18,66	18,72	—
S	14,23	—	14,33

Mit 2 n-Alkali geht das *Diamid* schon in der Kälte langsam in Lösung unter Bildung des *Sulfimids*; bei längerem Kochen mit 2 n-Salzsäure entsteht die *Sulfaminsäure.*

Sulfaminphthalsäure, 

Die Darstellung der Säure ist bereits oben angegeben worden. Sie krystallisiert in glänzenden weißen Blättchen oder Nadeln, schmilzt unter Aufschäumen bei 165°, verliert ihr Krystallwasser aber schon bei 100°, rasch bei 120° und schmilzt dann bei 194° unter Abspaltung eines weiteren Moleküls Wasser und Übergang in *Sulfimidphthalsäure.* In Alkohol und in Eisessig ist die *Sulfaminsäure* leicht löslich, ebenso in heißem Wasser, viel weniger in kaltem; 100 Tle. Wasser lösen bei 13° nur 0,33 Tle.[1]) Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sie sich aus der wäßrigen Lösung wieder aus.

[1]) 20 ccm einer bei 13° gesättigten Lösung erforderten zur Neutralisation 5 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

Digitized by Google

Die *Sulfaminphthalsäure* ist wie die *Sulfimidphthalsäure* eine zweibasische Säure[1]), aber weniger stark als diese. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure geht sie in das Sulfimid über, ebenso wenn die Eisessiglösung mit Salzsäuregas gesättigt wird; in wäßriger Lösung findet dieser Übergang nicht statt, die Säure scheidet sich sofort aus und wird durch die Salzsäure nicht weiter verändert. Aus heißer 2n-Salzsäure oder Salpetersäure läßt sie sich ohne Zersetzung umkrystallisieren, erst bei andauerndem Kochen mit Salzsäure tritt Zersetzung unter Abspaltung von Ammoniak und Bildung von Sulfophthalsäure ein. Sehr beständig ist die Sulfaminsäure auch gegen wäßriges und alkoholisches Alkali. Beim Erhitzen der Säure mit Alkohol auf 100° entsteht ein *saurer Ester*, bei Gegenwart von Salzsäure bildet sich der *neutrale Ester* (vgl. die Ester).

Salze der Sulfaminphthalsäure.

Außer dem Bariumsalz, welches Stokes dargestellt, aber für ein Salz der Sulfimidphthalsäure gehalten hat, sind keine Salze bekannt geworden.

Saures Kaliumsalz, $C_6H_3\begin{cases}SO_2NH_2\\COOH\\COOK\end{cases}$.

Man übergießt Sulfaminphthalsäure mit wenig Wasser und neutralisiert in der Kälte genau mit 2 n-Kalilauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator. Zu dieser Lösung setzt man die gleiche Menge vorher in warmen Wasser gelöster Sulfaminsäure und kühlt durch Einstellen in Eis unter Umrühren möglichst rasch ab. Das ausgeschiedene Salz wird abgesaugt und mit kaltem Wasser ausgewaschen.

Das *saure Kaliumsalz* bildet kleine weiße Nadeln; in Wasser ist es, auch in der Kälte, ziemlich löslich.

[1]) 0,2873 g verbrauchten 22 ccm $^n/_{10}$-NaOH (ber. 21,8 ccm).

Digitized by Google

100 Tle. Wasser lösen bei mittlerer Temperatur 5 Tle.[1]) Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich aus der Lösung sofort Sulfaminsäure aus.

In wäßriger Lösung ist das *saure Kaliumsalz* namentlich in der Wärme wenig beständig: es geht leicht in das gleich zusammengesetzte *Stickstoff-Kaliumsalz* des *Sulfimids* über. Man kann es deshalb auch kaum umkrystallisieren; aus der warmen Lösung scheiden sich, wenn nicht rasch abgekühlt wird, neben den Nadeln die dicken Spieße des anderen Salzes aus, in die schließlich auch die Nadeln übergehen; manchmal bleiben die Nadeln auch ganz aus.

Das *saure Kaliumsalz* ist wasserfrei, gibt aber bei 150° 1 Mol Wasser ab und geht in das *Carboxylsalz* des *Sulfimids* über. Mit Jodmethyl ist es schwer in Reaktion zu bringen.

I. 0,3720 g, über Schwefelsäure kurze Zeit getrocknet, verloren im luftverdünnten Raum bei 100° 0,0015 H_2O und gaben 0,1111 K_2SO_4.

II. 0,4131 g, ebenso behandelt, verloren 0,0021 g H_2O und gaben 0,1251 K_2SO_4.

	Ber. für $C_6H_6O_6NSK$	Gef. I	Gef. II
K	13,80	13,40	13,59

0,4660 g verloren bei 150° 0,0305 H_2O.

Ber. für 1 Mol H_2O 6,36 Gef. 6,54

Bei der Titration verbraucht das Salz 1 Äq. Alkali.
0,3528 g verbrauchten 12,5 ccm $^n/_{10}$-NaOH (ber. 12,4).

Bariumsalz, $C_6H_3\begin{cases}SO_2NH_2\\COO\\COO\end{cases}>Ba$.

Das Bariumsalz bildet, durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit Chlorbarium dargestellt, ein weißes krystallinisches Pulver. Es ist so schwer

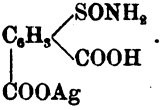
[1]) 20 ccm einer bei 19° gesättigten Lösung verbrauchten 37,5 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

Digitized by Google

löslich, auch in heißem Wasser, daß es zur Erkennung der Sulfaminsäure und zu ihrer Trennung von dem Sulfimid dienen kann.

0,4055 g verloren bei 100° 0,0009 H_2O und gaben 0,2492 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_8H_5O_6NSBa$	Gef.
Ba	36,10	35,90

Saures Silbersalz, 

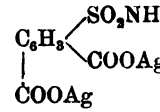
Aus dem sauren Kaliumsalz durch Fällen mit Silbernitrat dargestellt. Weißes amorphes Pulver, in Wasser kaum löslich; es ist wasserfrei, verliert aber bei 150° ein Mol. Wasser und geht in das *Carboxyl-Silbersalz* des *Sulfimids* über.

0,4526 g lufttrocknes Salz verloren bei 100° im luftverdünnten Raum 0,0012 H_2O und gaben 0,1850 AgCl.

	Ber. für $C_8H_6O_6NSAg$	Gef.
Ag	30,64	30,76

0,2980 g verloren bei 150° 0,0161 H_2O.

Ber. für 1 Mol H_2O: 5,12 Gef.: 5,40

Neutrales Silbersalz, 

Aus einer mit Ammoniak neutralisierten Lösung der Sulfaminsäure mit Silbernitrat dargestellt.

Weißes amorphes Pulver, in Wasser fast unlöslich.

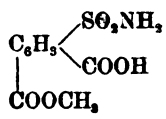
0,7673 g verloren bei 100° im luftverdünnten Raum 0,0025 H_2O und gaben 0,4798 AgCl.

	Ber. für $C_8H_5O_6NSAg_2$	Gef.
Ag	47,02	47,06

Ester der Sulfaminphthalsäure.

Die Ester der Sulfaminphthalsäure lassen sich, außer aus der Säure und ihren Silbersalzen, auch aus dem Sulfimid darstellen. Von den beiden theoretisch möglichen sauren Estern haben wir nur einen erhalten können.

Digitized by Google

Saurer Methylester, 

Der Ester läßt sich am besten aus der freien Sulfaminsäure durch mehrstündiges Erhitzen mit Methylalkohol auf 100° darstellen; nach dem Abdunsten des Alkohols wird aus Wasser umkrystallisiert. In gleicher Weise entsteht der Ester aus dem Sulfimid, hier aber neben dem Neutralester. Man trennt durch verdünntes Ammoniak, fällt mit Salzsäure aus und krystallisiert um.

Weniger gut gelang die Darstellung aus dem sauren Silbersalz durch Einwirkung von Jodmethyl; der wäßrige Auszug des Reaktionsproduktes enthielt immer neben dem sauren Ester freie Sulfaminsäure und den neutralen Ester.[1]) Zur Trennung läßt man abdunsten, zieht mit verdünntem Ammoniak aus, fällt mit Salzsäure und krystallisiert aus Wasser oder aus Eisessig um.

Der Ester krystallisiert in feinen glänzenden Nädelchen, er schmilzt scharf bei 205°, in Wasser ist er in der Kälte schwer löslich, viel leichter in der Wärme. Methyl- und Äthylalkohol und heißer Eisessig lösen ihn leicht, Benzol auch in der Hitze nur wenig.

I. 0,1270 g gaben 0,1936 CO_2 und 0,0411 H_2O.
II. 0,2600 g „ 0,2350 $BaSO_4$.
III. 0,0950 g „ 0,0857 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_9H_9O_6NS$	Gef.		
		I	II	III
C	41,68	41,59	—	—
H	3,50	3,62	—	—
S	12,37	—	12,41	12,39

Bei der Titration verbraucht der Ester zunächst 1 Äq. Alkali, bei weiterer Einwirkung noch ein zweites.

0,1112 g verbrauchten in der Kälte 4,35 $^n/_{10}$-Alkali (ber. 4,29); in der Wärme weiter noch 4,15 ccm.

---

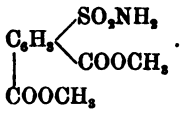
[1]) Beide Verbindungen können erst bei der Einwirkung von Jodmethyl entstanden sein; das Silbersalz war jedenfalls frei von Säure und von neutralem Silbersalz.

Digitized by Google

Als Verseifungsprodukt entsteht *Sulfaminphthalsäure*; auch von n. Salzsäure wird der Ester leicht verseift, mit konz. Salzsäure auf 150° erhitzt, tritt Abspaltung von Ammoniak ein. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt verliert er Wasser und geht in den *Carboxylester* des *Sulfimids* über.

Mit konz. Schwefelsäure läßt sich dieser Übergang nicht erreichen; auch in der Kälte findet gleichzeitig Verseifung statt, man erhält das freie *Sulfimid.*

Beim Erhitzen des sauren Esters mit Methylalkohol tritt keine weitere Esterifikation ein, leicht dagegen, wenn in die methylalkoholische Lösung Salzsäure eingeleitet wird. Eigenartig ist das Verhalten des Esters gegen Wasser, bei längerem Erhitzen trat teilweise Zersetzung unter Bildung von Neutralester und freier Säure ein.

Dimethylester,[1]) 

Die Darstellung gelingt leicht durch Einleiten von Salzsäure in eine methylalkoholische Lösung der Sulfaminphthalsäure[2]); anstelle dieser Säure kann auch das Sulfimid oder dessen Kaliumsalz angewendet werden. In glatter Reaktion bildet sich der Ester bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das neutrale Silbersalz der Sulfaminsäure. Zur Reinigung krystallisiert man aus Methylalkohol oder aus Wasser um.

Der *Dimethylester* krystallisiert in breiten glänzenden Nadeln oder Blättchen; er ist leicht löslich in Eisessig, in warmem Methyl- und Äthylalkohol und in heißem

[1]) Vgl. Zincke, diese Annalen **416**, 83 (1918); Moulton, Am. chem. Journ. **13**, 198 (1891).

[2]) Daß auch die mittelständige COOH-Gruppe esterifiziert wird, beruht auf der Bildung des Sulfimids als Zwischenprodukt (vgl. den Allgem. Teil).

Digitized by Google

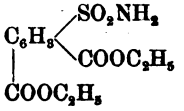
Wasser, weniger leicht löst er sich in der Kälte. Den Schmelzpunkt fanden wir jetzt bei 148° (Zincke 139°, Moulton 135°).

0,1627 g gaben 0,2632 CO_2 und 0,0618 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{11}O_6NS$	Gef.
C	43,91	44,13
H	4,04	4,25

Eine Überführung des Dimethylesters in den Carboxylester des Sulfimids durch Erhitzen ist nicht gelungen. Beim Verseifen mit wäßrigem Alkali entsteht, wie schon Zincke gefunden hat, *Sulfimidphthalsäure*; als faßbares Zwischenprodukt bildet sich der *Carboxylester* dieser Säure (vgl. oben). Läßt man die Verseifung aber unter Ausschluß von Wasser in methylalkoholischer Lösung vor sich gehen, so erhält man *Sulfaminphthalsäure* (vgl. auch den Allgem. Teil).

Weniger leicht wird der Ester durch 2-n. Salzsäure verseift, man muß eine stärkere Säure anwenden. Mit konz. Salzsäure auf 150° erhitzt, spaltet er Ammoniak ab.

Diäthylester, 

Aus der freien Sulfaminsäure dargestellt und aus Alkohol umkrystallisiert.

Der Ester krystallisiert in zu Büscheln vereinigten glänzenden Nadeln und Blättchen vom Schmelzp. 104—105° (Moulton 101,5—102°). Leicht löslich in Eisessig und in warmem Methyl- und Äthylalkohol, weniger löslich in kaltem und in Wasser.

I. 0,1600 g gaben 0,2805 CO_2 und 0,0756 H_2O.
II. 0,1330 g „ 0,1453 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{12}H_{15}O_6NS$	Gef. I	Gef. II
C	47,82	47,83	—
H	5,01	5,28	—
S	10,64	—	10,90

Digitized by Google

Durch vorsichtige Verseifung mit wäßrigem Alkali kann der Ester in den *Carboxylester* des *Sulfimids* übergeführt werden (vgl. oben); längere Einwirkung von Alkali führt vollständige Verseifung herbei, es entsteht das *Sulfimid.* In äthylalkoholischer Lösung verseift, findet dagegen kein Ringschluß statt, man erhält, wie bei dem Dimethylester, *Sulfaminsäure.*

Über Konfigurationsbestimmungen bei stereoisomeren Hexamethylenen;

von *A. Skita.*

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingelaufen am 3. Mai 1921.)

I. Über die Entwicklung der Konfigurationsbestimmung bei Hexamethylenderivaten.

Das Auftreten von Stereoisomerie bei den *hydrocyclischen Carbonsäuren* war durch die Untersuchungen A. von Baeyers über die Hexahydrophthalsäuren[1]) durch die innere Anhydridbildung der cis-Formen allgemein nachgewiesen worden; doch war in Fällen, in denen ein derartiger chemischer Nachweis fehlte, die Bestimmung der cis- und trans-Modifikationen bisher auf nicht allzu sichere Wahrscheinlichkeitsschlüsse gegründet worden. So begründen W. Goodwin und W. H. Perkin jun.[2]) den Unterschied zwischen der cis- und trans-Modifikation der 2-Methylcyclohexancarbonsäure mit den Worten: „as the solid acid is much *more stable* towards hydrochloric acid than the liquid acid, it is *probably* the trans-modification, the latter being the cis-modification"; ein Satz, der, wie ich mich überzeugt habe, für diesen Fall seine Geltung

[1]) Diese Annalen **245**, 128 (1888); **258**, 145 (1890); **269**, 145 (1892).

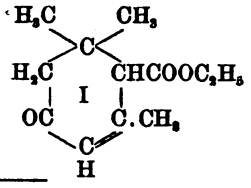
[2]) Journ. Chem. Soc. **67**, 123 (1894).

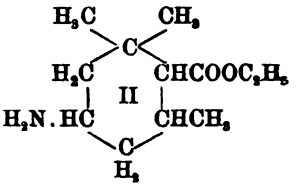
Digitized by Google

hat, der aber auf allgemeine Anwendbarkeit bei hydrocyclischen Verbindungen keinen Anspruch erheben darf.

Zelinsky[1]) hat z. B. gezeigt, daß der aus dem o-Kresol mit Hilfe der Reduktion nach Sabatier und Senderens gewonnene Alkohol, der heute als *trans*-2-Methylcyclohexanol[2]) bekannt ist, über sein mit rauchender Salzsäure hergestelltes Chlorid durch Grignardierung und Behandlung mit Kohlensäure in die flüssige Säure, nämlich in die *cis*-2-Methylcyclohexancarbonsäure übergeht. In der vorliegenden Arbeit wird auch von cis-Modifikationen der Cyclohexylamine berichtet, die mit Salzsäure im Bombenrohr bei 150° behandelt wurden, ohne sich zu verändern. Es hat wohl nur an dem Fehlen eines sicheren Kriteriums der chemischen Reinheit gelegen, daß man solange damit gezögert hat, verschiedene, namentlich von O. Wallach, A. von Baeyer und E. Beckmann beobachtete Siedepunktsdifferenzen bei hydrocyclischen Verbindungen auf Stereoisomerie zurückzuführen, so daß die Festlegung der optisch aktiven cis- und trans-Menthylamine durch O. Wallach[3]) vereinzelt dasteht.

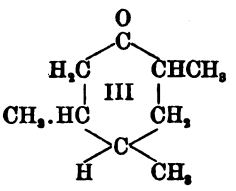
Erst als sich bei den hydrocyclischen Aminosäuren (II) neuerdings durch eine intramolekulare Reaktion — diesmal durch Lactambildung — die cis- von der trans-Form deutlich unterscheiden ließ,[4]) schien durch die Analogie der Herstellungsweise, nämlich durch saure und alkalische Reduktion der Ketone und Oxime (I) ein brauchbares Kriterium für die Konfigurationsbestimmung anderer hydrocyclischer Körperklassen gefunden zu sein.



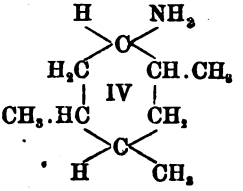


[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2677 (1908).
[2]) Vgl. z. B. Tabelle auf Seite 266 dieser Arbeit.
[3]) Diese Annalen **276**, 299 (1893); **300**, 278 (1898).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4167 (1907).

Digitized by Google



III



IV

O. Wallach[1]) hat darauf als erster die Ansicht ausgesprochen, daß die Siedepunktsdifferenzen der nach verschiedenen Methoden hergestellten Stoffe der Tujamenthon-Reihe durch Stereoisomerie erklärt werden können.[2])

Als ich nun neuerdings bei der sauren und alkalischen Reduktion des Oxims eines cyclischen Ketons (III) ein cis- und trans-Amin (IV) erhielt und aus dem freien Keton (III) durch die gleichen Reduktionen je einen korrespondierenden cis- und trans-Alkohol hergestellt hatte[3]), war kein Zweifel mehr möglich, daß in der Reihe der cyclischen Amine und Alkohole die chemischen und physikalischen Unterschiede gleich konstituierter Substanzen ganz allgemein nur auf das Auftreten von Stereoisomerie zurückzuführen ist, und daß es infolge der analogen Bildungsweise mit dem laktam- und nicht lactambildenden Aminoester (II) möglich war, die cis- von der trans-Form auch in solchen Fällen zu unterscheiden, wo eine andere chemische Identifizierung nicht möglich war.

Eine Bestätigung dieser auf chemischer Grundlage beruhenden Konfigurationsbestimmung fand sich in der Ermittelung der physikalischen Konstanten der stereoisomeren Amine und Alkohole, nach welchen sich, dem von Auwersschen Satz[4]) entsprechend, die cis-Modifikationen durch größere Dichte, größeren Brechungsexpo-

---

[1]) Diese Annalen **408**, 179 (1914).

[2]) Über Siedepunktsregelmäßigkeiten bei stereoisomeren Zimtsäureestern vgl. R. Stoermer und H. Kirchner, Ber. d. d. chem. Ges. **53**, 1283, 1298 (1920).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **53**, 1792 (1920).

[4]) Diese Annalen **420**, 91 (1919).

Digitized by Google

nenten und kleinere Molrefraktionen von den trans-Modifikationen deutlich unterscheiden.

Es darf jedoch nicht übersehen werden, daß in den beiden genannten Fällen (II und IV) mit der Feststellung der Natur als cis- und trans-Modifikation eine *völlig eindeutige Bestimmung* der Konfiguration der Amine *noch nicht* gegeben war. Im ersten Fall (II) war wohl die relative Stellung der NH_2- und der $COOC_2H_5$-Gruppe festgestellt worden, nicht aber die Stellung der CH_3-Gruppe zu den beiden genannten Substituenten. Im 2. Fall (IV) war ebenfalls keine eindeutige Bestimmung der relativen Stellung aller drei CH_3-Gruppen erfolgt, da lediglich festgestellt war, daß bei der *cis*-Form des 2,4,5-Trimethylcyclohexylamins sich die *Mehrzahl* der vorhandenen *Methyl*-Gruppen (also mindestens zwei) auf derselben Seite der Ringebene des Hexamethylens wie die *Amino*-Gruppe befinden, während bei der *trans*-Form die Mehrzahl der Methylgruppen auf der *entgegengesetzten* Seite wie die NH_2-Gruppe anzunehmen sind. Daher war noch keine endgültige Entscheidung darüber möglich, *welche* zwei von den acht nach der Baeyerschen cis-trans-Theorie möglichen Formen[1]) den beiden verwirklichten Aminen zuzuerteilen sind, weshalb erst in einer weiteren Arbeit über diesen Gegenstand berichtet werden soll.

Es war jedoch anzunehmen, daß auf diese Weise in einfacheren Fällen, z. B. bei der Umwandlung eines Xylidins in zwei isomere Dimethylcyclohexylamine, eine *völlige* Konfigurationsbestimmung bei solchen stereoisomeren Substanzen gelingen könnte.

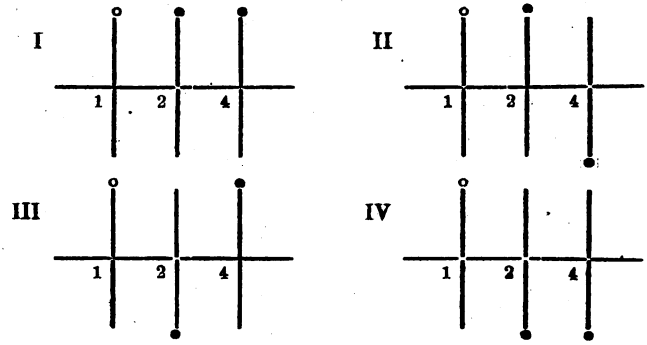
II. Über die Umwandlung von as. m-Xylidin und as. m-Xylenol in zwei isomere 2,4-Dimethylcyclohexylamine und 2,4-Dimethylcyclohexanole.

Als ich aus obigen Erwägungen das *as. m-Xylidin* (1-Amino-2,4-dimethylbenzol) vom Siedep. 212°, aus dem

[1]) Ber. d. d.chem. Ges. 53, 1794 (1920).

Digitized by Google

as. m-Xylidingemisch des Handels über sein essigsaures Salz[1]) rein abgeschieden, der Reduktion mit kolloidem Platin nach dem Keimverfahren[2]) unterwarf, erhielt ich zwei isomere 2,4-Dimethylcyclohexylamine, die sich durch ihre Derivate, besonders durch die Schmelzpunkte ihrer Benzoylverbindungen (86° und 198°) charakteristisch voneinander unterschieden. Es war damit die Frage gestellt, welche zwei von den vier nach Baeyers cis-trans-Theorie möglichen isomeren 2,4-Dimethylcyclohexylaminen in den beiden neuen Basen vorliegen.



1 = NH_2 oder OH 2 und 4 = CH_3

Zu diesem Zwecke wurde zunächst aus dem as. m-Xylidin mit salpetriger Säure das feste *as. m-Xylenol* vom Siedep. 211—212° hergestellt[3]) und dieses mit kolloidem Platin zu dem korrespondierenden, bisher noch unbekannten Alkohol, dem *1-Oxy-2,4-dimethylcyclohexan* vom Siedep. 175—177° reduziert, wobei je nach den Versuchsbedingungen in wechselnder Ausbeute von 20 bis 40 Proz. als Nebenprodukt ein Kohlenwasserstoff, das *1,3-Dimethylcyclohexan* vom Siedep. 119—121° gebildet wurde.

Der Alkohol wurde mit Beckmannschem Chromsäuregemisch zu dem Keton, dem *2,4-Dimethylcyclo-*

[1]) Limpach, D.R.P. 39, 947. — Friedl. Bd. I. 19.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 45, 3589 (1912).
[3]) Harmsen, Ber. d. d. chem. Ges. 13, 1558 (1880).

Digitized by Google

hexanon vom Siedep. 176,5—177° (korr.) umgewandelt. dessen Oxim bei 96° schmolz.

Als dieses Oxim in *saurer Lösung* — katalytisch sowohl wie mit Natriumamalgam und Essigsäure — reduziert wurde, entstand das *2,4-Dimethylcyclohexylamin*, dessen Benzoylverbindung den Schmelzp. 86° zeigte. Bei der Reduktion des Oxims mit Natrium und Alkohol bildete sich hingegen die isomere Base, deren Benzoylverbindung den Schmelzp. 198° aufwies. Beide Amine zeigten sich auch durch die übrigen Derivate, besonders durch Phenylurethan, Thioharnstoff, Acetylverbindung und Pikrat als identisch mit den korrespondierenden, aus dem Xylidin durch Hydrierung erhaltenen Basen.

Die durch saure Reduktion des Oxims erhaltene Base vom Schmelzp. 86° war somit als *cis-Verbindung*, die in alkalischer Reduktion erhaltene Base mit dem Benzoat vom Schmelzp. 198° als *trans-Verbindung* anzusprechen, da die Herstellung des laktambildenden Aminoesters aus dem korrespondierenden Oxim ebenfalls in saurer Lösung erfolgt war, während die Bildung des nichtlactambildenden Aminoesters aus demselben Oxim in alkalischer Lösung durchgeführt wurde. Die Bestimmung der physikalischen Konstanten dieser Basen, die im Laboratorium des Herrn von Auwers in Marburg ausgeführt wurden, bestätigte die Richtigkeit dieser Festlegung, da sich die als cis-Amin charakterisierte Base auch durch größere Dichte, größeren Brechungsindex und kleinere Molrefraktion von dem in alkalischer Lösung erhaltenen trans-Amin deutlich unterschied.

	Siedep.	Benzoylverb. Schmelzp.	d_4^{20}	n_4^{20}	$E\Sigma_D$
cis-2,4-Dimethyl-cyclohexylamin .	163—164°	86°	0,862	1,4573	−0,14
trans-2, 4-Dimethyl-cyclohexylamin .	161—162,5°	198°	0,853	1,4501	−0.24

Als in gleicher Weise das 2,4-Dimethylcyclohexanon in saurer Lösung reduziert wurde, entstand ein *2,4-Dimethylcyclohexanol* vom Siedep. 176—176,5°, das mit Phenyl-

Digitized by Google

isocyanat ein öliges Phenylurethan lieferte, während bei der Reduktion desselben Ketons mit Natrium und Äthylalkohol ein *isomerer Alkohol* vom Siedep. 175—176,5° entstand, dessen Phenylurethan bei 96° schmolz. Da beide Alkohole bei der Oxydation wieder in dasselbe Keton übergehen, ist ihre Isomerie lediglich durch die verschiedene relative Stellung der Hydroxylgruppe bedingt. Der in saurer Lösung erhaltene ist also wieder als cis-Modifikation und der in alkalischer Reduktion gebildete als trans-Modifikation des 2,4-Dimethycyclohexanols anzusprechen. Auch hier wurde dieses Ergebnis durch die von Herrn von Auwers freundlichst ausgeführten Bestimmungen der physikalischen Konstanten bestätigt.

	Siedep.	d_4^{20}	n_α^{20}	$E\Sigma_D$	Schmelzp. Phenylureth.
cis-2,4-Dimethyl-cyclohexanol . . .	176—176,5°	0,907	1,4582	0,06	ölig
trans-2,4-Dimethyl-cyclohexanol . . .	175—176°	0,900	1,4560	0,17	96°

III. Über cis- und trans-1,3-Dimethylcyclohexan.

Zur Ermittelung der relativen Stellung der beiden Methylgruppen in den Dimethylcyclohexylaminen bzw. -hexanolen diente die Konfigurationsbestimmung des 1,3-Dimethylcyclohexans vom Siedep. 118,5—119,5°, das bei der katalytischen Platinreduktion des as. m-Xylenols entstanden war. Nach den von Herrn von Auwers ausgeführten Bestimmungen war dieser Kohlenwasserstoff mit Sicherheit als trans-Dimethylcyclohexan anzusprechen, und paßte als solcher in die Reihe der stellungsisomeren trans-Dimethylcyclohexane.

Es wurde auch festgestell, daß bei fortgesetzter Hydrierung des as. m-Xylenols auch weiter *nur* dasselbe *trans-1,3-Dimethylcyclohexan* abgespalten wurde, so daß der Fall ausgeschlossen ist, daß etwa nur eine leichter Wasser abspaltende Modifikation des primär gebildeten Alkohols Ursache der Kohlenwasserstoffbildung war.

Immerhin schien es wünschenswert, das noch nicht

Digitized by Google

bekannte *cis-1,3-Dimethylcyclohexan* herzustellen. Zu diesem Zwecke mußten die katalytischen Reduktionsmethoden mit kolloidem Platin eine Erweiterung erfahren, da sich das Xylidin, wie auch die meisten aromatischen Kohlenwasserstoffe nur in geringem Maße in verdünnter Essigsäure lösten. Da aber auf diese Weise die Hydrierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe nicht viel besser wie mit ausgeschiedenem Platin durchzuführen war[1]), so war ich schon seit längerer Zeit mit meinem Mitarbeiter Dr. Paul Stukart darauf bedacht, ein *eisessigreversibles Platinkolloid* zu finden, mit dessen Hilfe man aromatische Substanzen reduzieren konnte. Nachdem frühere Versuche mit Gelatine versagt hatten[2]) und das auf Glutin niedergeschlagene Platinkolloid von Kelber und Schwarz lediglich zur Reduktion von aliphatischen Doppelbindungen Verwendung finden konnte[3]), fand sich eine besonders reine Gelatine, die mir die Firma Stoess in Ziegelhausen bei Heidelberg i. B. zur Verfügung gestellt hatte, auf welcher das Platin in kolloidem Zustand niedergeschlagen, selbst in stärkster Essigsäure in kolloidem Zustand erhalten blieb, und die auch die Hydrierung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in dieser Lösung vermitteln konnte. Über die allgemeine Anwendbarkeit zur Hydrierung aromatischer Kohlenwasserstoffe nach diesem Verfahren soll demnächst eingehend berichtet werden. Hier sei bloß erwähnt, daß bei der Hydrierung des *m-Xylols*, das zu diesem Zweck aus dem reinen as-m-Xylidin durch Diazotierung und Reduktion hergestellt war, die Herr Schneck auf meine Veranlassung ausgeführt hatte, ein Reaktionsprodukt erhalten wurde, das sich durch fraktionierte Destillation in zwei Teile zerlegen ließ, die beide nach der Analyse *reines Dimethylcyclohexan* waren und sich gegen Brom, Salpeter–Schwefelsäure und Permanganat völlig beständig erwiesen.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 53, 3592 (1912).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 45, 3591 (1912).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 45, 1946 (1912).

Digitized by Google

Die erste Fraktion siedete von 118,5—119,5°, während die zweite bei 121,5° ihren Siedepunkt zeigte. Erstere war ihren physikalischen Konstanten nach identisch mit dem früher erwähnten trans-1,3-Dimethylcyclohexan, während sich die höher siedende Fraktion durch größere Dichte und größeren Brechungsindex sowie kleinere Molrefraktion als *cis-1,3-Dimethylcyclohexan* charakterisierte. Bei der katalytischen Reduktion mit kolloidem Platin in saurer Lösung wurde die cis-Modifikation in *überwiegender Menge* (etwa zu $^2/_3$) erhalten.

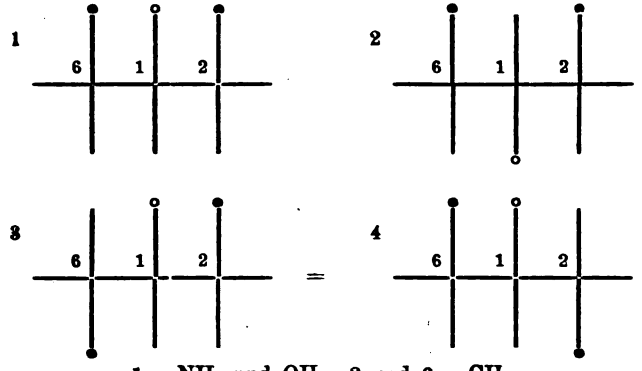
	Siedep.	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D$
cis-1,3-Dimethyl-cyclohexan	121,5°	0,775	1,4269	0,196
trans-1,3-Dimethyl-cyclohexan	118—119,5°	0,772	1,4254	0,23

Obwohl das cis-1,3-Dimethylcyclohexan bei Behandlung mit Nitriergemisch *unverändert* blieb und daher anzunehmen war, daß sich ein ursprünglich als cis-Form aus dem hydrierten Xylenol abgespaltener Kohlenwasserstoff als solcher erhalten haben würde, war jedoch, da Umlagerungen von cis- in trans-Verbindungen in saurer Lösung bekannt sind, noch ein chemischer Nachweis wünschenswert, der zeigen sollte, daß *im* Molekül des hydrierten Xylidins selbst sich die beiden CH_3-Gruppen in trans-Stellung zueinander befinden. Um dies zu zeigen, habe ich Herrn Wilhelm Schneider veranlaßt, das vic. m-Xylidin-(1-Amino-2,6-dimethylbenzol) sowie das entsprechende vic. m-Xylenol in die hexahydrierten Derivate umzuwandeln.[1]) Wären bei dem zu erwartenden Amino- bzw. Oxy-dimethylcyclohexan die *beiden CH_3-Gruppen in cis-Stellung* getreten, so müßten dem Vorgange bei dem as. m-Xylidin entsprechend *zwei isomere Amine* und *Alkohole* (1 und 2) erhalten werden; wären jedoch die *zwei Methylgruppen in trans-Stellung*, so müßte sowohl durch *saure* wie durch *alkalische Reduktion* aus dem Oxim des

[1]) Über diese Arbeit wird in Kürze ausführlicher zu berichten sein.

Digitized by Google

korrespondierenden Ketons nur *ein Amin* (3 = 4) und aus dem Keton *selbst* durch alkalische und saure Reduktion nur *ein Alkohol* (3 = 4) erhalten werden.



1 = NH_2 und OH; 2 und 6 = CH_3

Die Versuche ergaben zunächst, daß sich das vic. m-Xylidin vom Siedep. 216° über sein schwer lösliches salzsaures Salz vom Zersetzungspunkt 236° leicht völlig rein erhalten läßt und mit salpetriger Säure glatt das vic. m-Xylenol vom Siedep. 212° liefert. Dieses gab bei Gegenwart von kolloidem Platin ein *2,6-Dimethylcyclohexanol* vom Siedep. 172°, neben welchem in Menge von 20—40 Proz. *Hexahydro-m-xylol* erhalten wurde, das, wie nachfolgende Bestimmungen zeigen, wieder das *trans-1,3-Dimethylcyclohexan war.*

Siedep. 118,5—119,5 $d_4^{20} = 0{,}771$ $n_D^{20} = 1{,}42520$ $E\Sigma_D = 0{,}25$

Durch Oxydation des Alkohols mit Beckmannschen Chromsäuregemisch wurde das *2,6-Dimethylcyclohexanon* vom Siedep. 170° erhalten, dessen Oxim bei 174° (Korr.) schmolz.

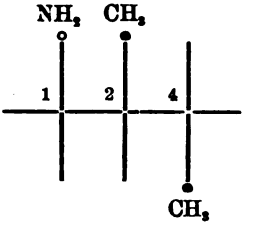
Es zeigte sich nun, daß sowohl durch *saure, wie durch alkalische Reduktion* dieses Oxims nur *ein 2,6-Dimethylcyclohexylamin* vom Siedep. 167° erhalten wurde, dessen *Benzoylverbindung bei 195°* und dessen *salzsaures Salz bei 282° schmolz.* Dieser Base ist demnach die Konfiguration eines cis-1-Amino-cis-2-trans-6-dimethylcyclohexans (3) zu

Digitized by Google

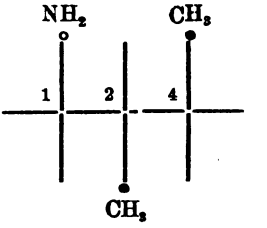
erteilen. Durch *saure* wie durch *alkalische* Reduktion des 2,6-Dimethylcyclohexanons wurde *ein und derselbe Alkohol* erhalten, der dasselbe Phenylurethan und dieselben physikalischen Konstanten ergab. Auch hier kann kein Zweifel an der trans-Stellung der beiden Methylgruppen vorliegen, womit sich dieser Alkohol als cis-1-Oxy-cis-2-trans-6-dimethylcyclohexan (vgl. obige Figur 3 = 4) erwiesen hat.

Mit diesen Fesstellungen scheiden die eingangs erwähnten Konfigurationsmöglichkeiten I und IV auf S. 259 dieser Arbeit, in welchen eine cis-Stellung der beiden CH_3-Gruppen zueinander vorgesehen ist, aus, und es verbleiben nur die beiden Konfigurationsmöglichkeiten II und III, in welchen die in 1 befindliche NH_2- (bzw. OH-) Gruppe sich einmal mit der in 2 befindlichen CH_3-Gruppe in cis-Stellung (II) und das zweite Mal in trans-Stellung (III) befindet.

II



III



Es sind also nicht die ausgeprägtesten cis- und trans-Verbindungen erhalten worden, sondern 2 Basen, die eine Mittelstellung einnehmen, die sich aber untereinander ebenfalls wie eine cis- zu einer trans-Verbindung verhalten.

IV. Die Konfigurationsbestimmung.

Es war daher noch die Frage zu entscheiden, *welche* von den beiden *Konfigurationen* dem *cis-Amin* (bzw. Alkohol) und *welche* den entsprechenden *trans*-Verbindungen zuzuweisen ist.

Zwar könnte man aus theoretischen Gründen vermuten, daß die durch größere Dichte, größeren Brechungsexponenten und kleinere Molrefraktion ausgezeichnete

Digitized by Google

cis-Verbindung diejenige ist, welche die beiden Substituenten in 1 und 2 in cis-Stellung besitzen. Doch war zu dieser theoretischen Überlegung noch eine weitere experimentelle Unterlage dafür erwünscht, daß bei den 1,2-cis-substituierten Derivaten des Hexamethylens die Abweichung der physikalischen Konstanten in der trans-Form in erhöhtem Maße wie bei den cis-1,4-Derivaten zum Ausdruck kommt.

Um eine solche experimentelle Unterlage zu finden, habe ich Herrn Hans Häuber veranlaßt, die *3 Toluidine* in die *3 cis-* und in die *3 trans-Methylcyclohexylamine* umzuwandeln und auch die *3 Kresole* in die korrespondierenden *3 Methylcyclohexanone* überzuführen, aus welchen durch saure und alkalische Reduktion die *3 cis-* und die *3 trans-*Methylcyclohexanole erhalten wurden.[1]) Da der Bericht über diese Arbeit hier zu weit führen würde, soll er in einer besonderen Abhandlung mitgeteilt werden. Hier sei lediglich erwähnt, daß sowohl die beiden *2-Methylcyclohexylamine* wie auch die beiden *2-Methylcyclohexanole* eine nicht unwesentlich größere Differenz in Dichte wie die 1,4-Verbindungen zeigen, so daß, wie nachfolgende Tabelle ergibt, der Charakter der cis-Verbindung bei den 1,2-substituierten Derivaten stärker wie bei den 1,4-substituierten zum Ausdruck kommt.

		Siedep.	Benzoylverb.	$d_4^{20°}$	$n_D^{20°}$
2-Methylcyclohexylamin	cis	153,5—154,5°	107°	0,877	1,471
	trans	149—150°	146°	0,860	1,455
				0,017	
4-Methylcyclohexylamin	cis	152—153°	116—117°	0,858	1,457
	trans	151—152°	180°	0,847	1,451
				0,011	
		Siedep.	Phenylurethan	$d_4^{20°}$	$n_D^{20°}$
2-Methylcyclohexanol	cis	169,5—170°	95°	0,924	1,4623
	trans	166,2—166,7°	105°	0,919	1,4590
				0,005	

[1]) Inaug.-Diss. Freiburg i. B. 1920.

Digitized by Google

4-Methylcyclohexanol	cis	173,5—173,8°	98°	0,920	1,4592
	trans	172,8—173,5°	124—125°	0,917	1,4584
				0,003	

Für den vorliegenden Fall ist damit endgültig festgestellt, das der cis-Modifikation von Amin und Alkohol die Formel II und der trans-Modifikation die Formel III[1]) zu erteilen ist. Hiermit ist auch erwiesen, daß das *cis-Amin* mit der Benzoylverbindung vom Schmelzp. 86° als *cis-1-Amino-cis-2-trans-4-dimethylcyclohexan* anzusprechen ist.

Diese Bezeichnung ist zwar *eindeutig* aber *nicht kurz* und führt bei den polysubstituierten Stereoisomeren des Hexamethylens und besonders bei den komplizierteren hydrierten cyclischen Systemen, wie z. B. bei den hydrierten Naphtalinen und Chinolinen zu Bezeichnungen von unmöglicher Länge.

Infolgedessen möchte ich nach längerer Diskussion besonders mit den Fachkollegen K. von Auwers, H. Wieland, A. Windaus und P. Jacobson den Abkürzungsvorschlag machen, die Bezeichnung cis mit einem kleinen c und die Bezeichnung trans mit einem kleinen t der Zahl, welche die Stellung des Substituenten bezeichnet, hinzuzufügen.

cis-1-Amino-cis-2-trans-4-Dimethylcyclohexan heißt demnach kürzer *1^c-Amino-2^c-4^t-dimethylcyclohexan*, der entsprechende cis-Alkohol *1^c-Oxy-2^c-4^t-dimethylcyclohexan*, das trans-Amin von der Benzoylverbindung 198° *1^c-Amino-2^t-4^c-dimethylcyclohexan* und der entsprechende trans-Alkohol *1^c-Oxy-2^t-4^c-dimethylcyclohexan*.

Diese abgekürzte Schreibweise läßt sich auch bei den komplizierten hydrierten Systemen leicht durchführen, ist daher zum allgemeinen Gebrauch zu empehlen und infolgedessen auch im experimentellen Teil dieser Arbeit bereits angewendet worden.

---

[1]) Vgl. S. 265 dieser Arbeit.

Digitized by Google

Zum Schluß seien hier noch die Schmelzpunkte der wichtigsten Derivate der beiden stereoisomeren Amine kurz zusammengestellt.

	Siedep.	Benzoyl-verb.	Acetyl-verb.	Phenyl-urethane	Thio-harnstoffe
1^c-Amino-2^c-4^t-dimethylcyclohexan	163—164°	86°	29°	60°	182°
1^c-Amino-2^t-4^c-dimethylcyclohexan	161—162,5°	198°	120°	128°	215°

Experimenteller Teil.

Nach Versuchen gemeinsam mit den Herren Heinrich Kaden[1]) und Hans Häuber.[2])

I. Differenzierte kolloide Platinkatalysatoren.

In dieser Arbeit sind *drei* verschiedene Verfahren zur Hydrierung aromatischer Verbindungen mit kolloidem Platin angewendet worden.

1. Das Keimverfahren, nach welchem Vorgang die aromatische Substanz mit Platinchlorwasserstoffsäure, Schutzkolloid, kolloider Platinlösung (Keimlösung genannt) in wäßriger oder essigsaurer Lösung in Wasserstoff geschüttelt wird. Da sich bei dieser Reduktion das Platin in kolloidem Zustand auf die Ultramikronen der Keimlösung niederschlägt, ist diese Lösung um so wirksamer, je mehr Ultramikronen in Form der Keimlösung eingeführt werden. Das Verfahren wurde früher öfter Impfverfahren[3]) genannt, wird aber besser in Analogie mit dem von Richard Zsigmondy beobachteten Phänomen, nach welchem Goldchlorid, in Gegenwart von kolloidem Gold mit Kaliumcarbonat und Formaldehyd reduziert, als kolloides Gold auf die Goldmikronen der Keimlösung niedergeschlagen wird, das Keimverfahren[4]) genannt.

[1]) Heinrich Kaden, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1920. Über Konfigurationsbestimmung bei stereoisomeren Hexamethylenen.

[2]) Hans Häuber, Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1920. Über die Isomerieverhältnisse des Hexamethylens.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 45, 3590 (1912).

[4]) Zeitschr. physik. Chem. 56, 65 (1906).

Digitized by Google

2. Reduktion unter Anwendung von in Wasser reversiblem Platinkolloid. Die zur Reduktion erforderliche Lösung wurde aus Platinchlorwasserstoffsäure durch Behandlung mit Hydrazinhydrat und Soda unter Zusatz von Gummi arabicum mit Wasserstoff dargestellt. Sie enthält kleinere Ultramikronen wie die kolloide Platinlösung nach dem Keimverfahren, und ist daher von größerer Wirksamkeit wie diese, d. h. sie ermöglicht Reduktionen, bei denen erstere versagt und reduziert schneller, wie die Platinlösung nach dem Keimverfahren.

3. Reduktion unter Anwendung von in Wasser und Eisessig reversiblem Platinkolloid. Die Lösung wird aus Platinchlorwasserstoffsäure durch Behandlung mit Hydrazinhydrat unter Zusatz von Soda und reinster Gelatine als Schutzkolloid durch Reduktion mit Wasserstoff hergestellt. Sie enthält ebenfalls sehr kleine Ultramikronen und ist besonders für die Reduktion solcher Stoffe zu verwenden, welche, wie z. B. die aromatischen Kohlenwasserstoffe, aus ihrer essigsauren Lösung schon durch geringe Mengen Wasser ausgefällt werden.

Eine eingehende Besprechung der Herstellung, Untersuchung und Wirksamkeit der verschiedenen Platinlösungen würde hier zu weit führen und soll im Anschluß an die bisherigen Mitteilungen in einer besonderen Arbeit gemeinsam mit meinem Mitarbeiter Dr. Paul Stukart erfolgen.

II. Über die Umwandlung von as. m-Xylidin in zwei isomere 2,4-Dimethylcyclohexylamine.

1. Herstellung von reinem as. m-Xylidin. Das käufliche as. m-Xylidin wurde destilliert und der fast ausschließliche Hauptanteil vom Siedep. 212—215° nach Limpach[1]) mit der theoretisch erforderlichen Menge Eisessig versetzt. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem Krystallkuchen von essigsaurem as. m-Xylidin, der aus Alkohol-Ligroin (1:1)

[1]) D.R.P. 39947 (1886). Friedländer. Bd. I. 19.

Digitized by Google

Krystalle absetzt, die sich bei 60° zu zersetzen beginnen und bei 72° völlig geschmolzen sind. Die Ausbeute beträgt je nach der Herkunft des Xylidins 55—95 Proz. d. Th. Das aus dem essigsauren Salz frei gemachte as. m-Xylidin siedet bei 212° und liefert mit Essigsäureanhydrid quantitativ die Acetylverbindung vom Schmelzp. 129°[1]), oder nach Schotten-Baumann benzoyliert die Benzoylverbindung vom Schmelzp. 192°.[2])

2. Herstellung der beiden 2,4-Dimethylcyclohexylamine. 40 ccm 10 prozentige Platinchlorwasserstoffsäure, 80 ccm 2prozentige Lösung von Gummi arabicum und 20 ccm dialysierte kolloide Platinlösung, enthaltend 0,06 g Platin, wurden mit einer Lösung von 9,06 g essigsaurem as. m-Xylidin, 120 ccm Eisessig und 10 ccm konz. Salzsäure (1,16) vereinigt, und nach Evakuierung der Absorptionsflasche bei einem Wasserstoffüberdruck von 3 Atm. und einer Temperatur von 50—60° geschüttelt. Die Wasserstoffaufnahme, nach einer Stunde 1,8 Liter, betrug nach 5 Stunden 3,6 Liter (während die Theorie für 3 Mol 3,36 Liter erforderte), worauf die Absorption zum Stillstand gelangte. Unter 45°, sowie unter 1 Atm. Überdruck verläuft die Hydrierung unter diesen Bedingungen schlecht.

Aus der alkalisch gemachten Reaktionsflüssigkeit wurde mit Wasserdampf ein stark basisch riechendes, farbloses Öl abdestilliert, und nach dem Aussalzen des Destillates mit Äther aufgenommen. Die mit geglühter Pottasche getrocknete ätherische Lösung hinterließ nach dem Abdampfen des Äthers ein stark basisch riechendes Öl, das über Natrium destilliert, bei 161—164,5° siedete. Ausbeute 5,5 g = 91 Proz. d. Th.

0,1822 g gaben 17,7 ccm Stickgas bei 14° und 739 mm Druck.
0,1810 g „ 0,500 CO_2 und 0,2180 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{17}N$ (127)	Gef.
C	75,6	75,4
H	13,4	13,5
N	11,0	11,1

[1]) Nölting, Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2677 (1885).
[2]) Diese Annalen 208, 319 (1882).

Digitized by Google

3. Trennung der beiden isomeren 2,4-Dimethylcyclohexylamine durch fraktionierte Kryllisation der Benzoylverbindungen. 30 g 2,4-Dimethylcyclohexylamin wurden nach Schotten-Baumann benzoyliert. Die Benzoylverbindung, aus Alkohol umkrystallisiert, zeigte den Schmelzp. 135—150°.

0,1418 g gaben 7,65 ccm Stickgas bei 14° und 738 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{21}ON$ (231)	Gef.
N	6,1	6,2

Die Substanz wurde in heißem Alkohol gelöst und heißes Wasser trofenweise bis zur Trübung hinzugefügt, worauf sich beim Erkalten eine Krystallfraktion vom Schmelzp. 150—155° abschied, während die Mutterlauge bei weiterem Zufügen von Wasser eine Krystallfraktion vom Schmelzp. 90—100° auskrystallisieren ließ.

Nach oftmaligem Wiederholen der Fällung und Krystallisation beider Fraktionen wurde schließlich aus der ersten eine Benzoylverbindung vom Schmelzp. 198° (korr.) und aus der zweiten eine solche vom Schmelzp. 86° (korr.) erhalten, die beide ihre Schmelzpunkte bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr veränderten. Die beiden Benzoylverbindungen wurden in ungefähr gleichen Mengen erhalten.

1^{c}Amino-2^c-4^t-dimethylcyclohexan. 10 g der Benzoylverbindung vom Schmelzp. 86° wurden mit 25 ccm Salzsäure (1,16) im Bombenrohr 5 Stunden lang auf 150° erhitzt. Zur Entfernung der Benzoesäure wurde der Inhalt des Bombenrohrs mit warmem Wasser ausgewaschen und die Base aus der alkalisch gemachten Reaktionsflüssigkeit überdestilliert. Zunächst destillierte in kleiner Menge ein Kohlenwasserstoff vom Siedep. 123° bis 125°, der lebhaft Brom absorbierte. 1,05 g dieses Kohlenwasserstoffes, gelöst in 30 ccm Chloroform, absorbierten 18 ccm einer 0,102-normalen Bromlösung, entsprechend der Gleichung $C_8H_{14} + Br_2 = C_8H_{14}Br_2$. Das Dibromid zersetzte sich bei 120°. Es lag 1,3-Dimethylcyclohexen vor, das mit Salpeter–Schwefelsäure

Digitized by Google

heftig unter Bildung von Trinitroxylol vom Schmelzp. 172° reagierte.

In weitaus überwiegender Menge (70 Proz. d. Th.) wurde jedoch eine Base vom Siedep. 163—164,5° erhalten.

Die Salze mit anorganischen und organischen Säuren sind meist leicht in Wasser löslich.

0,1453 g gaben 0,4010 CO_2 und 0,1750 H_2O.
0,1190 g „ 11,6 ccm Stickgas bei 12° und 741 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{17}N$ (127)	Gef.
C	75,5	75,3
H	13,5	13,4
N	11,0	11,2

Die Benzoylverbindung, aus Methylalkohol in Nadeln vom Schmelzp. 86° krystallisierend, ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich, in Wasser unlöslich.

0,1858 g gaben 7,3 ccm Stickgas (bei 18° und 735 mm Druck.)
0,1112 g „ 0,3174 CO_2 und 0,910 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{21}ON$ (231)	Gef.
C	77,9	77,8
H	9,1	9,2
N	6,1	6,0

Die Acetylverbindung zeigte einen Siedep. von 149° bei 12 mm und erstarrte nach dem Destillieren zu einer Krystallmasse vom Schmelzp. 29°.

0,1301 g gaben 9,6 ccm Stickgas bei 14° und 738 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{19}ON$ (169,2)	Gef.
N	8,3	8,4

Der Phenylharnstoff wurde aus Methylalkohol in Krystallen vom Schmelzp. 60° erhalten.

0,1843 g gaben 18,3 ccm Stickgas bei 14° und 739 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{22}O_2N$ (246)	Gef.
N	11,34	11,30

Der sym. Thioharnstoff, aus wäßrigem Alkohol erhalten in derben Krystallen vom Schmelzp. 182°.

0,4100 g gaben 0,3225 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{17}H_{32}N_2S$ (296,5)	Gef.
S	10,8	10,8

Digitized by Google

Das Pikrat. Derbe Blättchen vom Schmelzp. 176 bis 177°.

0,1430 g gaben 19,6 ccm Stickgas bei 14° und 739 mm Druck.

Ber. für $C_{14}H_{22}N_4O_7$ (354)		Gef.
N	15,8	15,60

Das Chlorhydrat, in Wasser leicht lösliche Nadeln aus Alkohol-Äther vom Schmelzp. 223°.

0,1953 g gaben 0,1705 AgCl

Ber. für $C_8H_{18}NCl$ (163,6)		Gef.
Cl	21,66	21,60

1^c-Amino-2^t-4^c-dimethylcyclohexan. 10 g der Benzoylverbindung vom Schmelzp. 198° wurden mit 25 ccm Salzsäure (1,16) in Bombenrohr 5 Stunden lang auf 150° erhitzt. Dann wurde der Inhalt zur Entfernung der Benzoesäure mit warmem Wasser ausgewaschen und aus der alkalisch gemachten Reaktionsflüssigkeit die Base mit Wasserdampf überdestilliert. Der Siedep. der Base wurde bei 161,5—162,5° gefunden.

0,2906 g gaben 0,8020 CO_2 und 0,3500 H_2O.
0,1632 g „ 15,8 ccm Stickgas bei 13° und 742 mm Druck.

Ber. für $C_8H_{17}N$ (127)		Gef.
C	75,5	75,3
H	13,5	13,4
N	11,0	11,2

Das 1^c-Amino-2^t-4^c-dimethylcyclohexan zieht aus der Luft bedeutend rascher wie sein Isomeres Kohlensäure unter Bildung eines wasserlöslichen Carbonates an und bildet mit anorganischen und organischen Säuren meist leicht lösliche Salze. Die *Benzoylverbindung* schmilzt bei 198° und ist in Alkohol und Essigsäure sehr leicht, in Ligroin schwer löslich.

0,1825 g gaben 9,75 ccm Stickgas bei 11° und 740 mm Druck.

Ber. für $C_{15}H_{21}ON$ (231)		Gef.
N	6,1	6,2

Andere Derivate, welche sich durch Kryistallform und Schmelzpunkt wesentlich von den Derivaten der isomeren Base unterscheiden, sind die nachfolgenden:

Digitized by Google

Die Acetylverbindung, aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzp. 120° erhalten.

0,1930 g gaben 14,2 ccm Stickgas bei 14° und 739 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{19}ON$ (169,2)	Gef.
N	8,3	8,4

Das Phenylurethan. Derbe Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 128°.

0,1736 g gaben 17,4 ccm Stickgas bei 13° und 739 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{22}ON_2$ (246)	Gef.
N	11,4	11,5

Der Thioharnstoff. Feine Nadeln aus Alkohol, Schmelzp. 215°.

0,3872 g gaben 0,3082 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{17}H_{32}N_2S$ (296,5)	Gef.
S	10,8	10.9

Das Pikrat. Gelbe Blättchen aus Alkohol, Schmelzpunkt 155—156°.

0,1700 g gaben 23 ccm Stickgas bei 12° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{22}N_4O_7$ (354)	Gef.
N	15,8	15,6

Das Chlorhydrat. Nadeln aus Alkohol, die sich bei 235° unter Verkohlung zersetzen.

0,2954 g gaben 0,2583 AgCl.

	Ber. für $C_8H_{18}NCl$ (163,6)	Gef.
Cl	21,8	21,6

4. Variation des Verfahrens zur Herstellung von 1c-Amino-2c-4t-dimethylcyclohexan als Hauptprodukt.

Nach dem eben geschilderten Verfahren entstehen die beiden stereoisomeren Amine ungefähr in gleicher Ausbeute. Es wurde nun gefunden, daß bei der Hydrierung unter *Vermehrung der Salzsäure* eine Verschiebung des Gleichgewichtes der Reaktionsprodukte zugunsten der cis-Form eintritt. Als 6,5 g as. m-Xylidin, gelöst in 25 ccm konz. Salzsäure, zu einer kolloiden Platinlösung, hergestellt durch Reduktion von 10 ccm 20 prozentiger H_2PtCl_6-Lösung bei Gegenwart von Gummi arabicum als

Digitized by Google

Schutzkolloid (4 g) mit 20 ccm einer 5 prozentigen Lösung von Hydrazinhydrat unter Zusatz von 20 ccm konz. Sodalösung, in der Hitze reduziert wurde, war die bei 3 Atm. Wasserstoffüberdruck erfolgte Reduktion bereit in 32 Min. beendet. Das Reaktionsprodukt, in derselben Weise, wie vorher angegeben, verarbeitet, ergab in der Hauptmenge die Base, deren Benzoylverbindung bei 198° schmolz. Die cis-Verbindung war dabei im Verhältnis von 4:1 als Hauptprodukt erhalten worden.

Bei Anwendung von 25 ccm Essigsäure an Stelle der Salzsäure entstand ein Gemisch der beiden Basen im Verhältnis 1:1.

III. Umwandlung des as. m-Xylenols in 1^c-Oxy-2^c-4^t-dimethylcyclohexan und 1^c-Oxy-2^t-4^c-dimethylcyclohexan.

1. Herstellung von as. m-Xylenol. Das über das essigsaure Salz gereinigte as. m-Xylidin[1]) wurde in verdünnt schwefelsaurer Lösung diazotiert und verkocht.[2]) Das so erhaltene as. m-Xylenol destilliert beim Siedep. 210 bis 212° und erstarrt zu einem Krystallkuchen vom Schmelzp. 26°.

2. Herstellung von 1^c-Oxy-2^c-4^t-dimethylcyclohexan und 1^c-3^t-Dimethylcyclohexan aus dem as. m-Xylenol.

25 g as. m-Xylenol, gelöst in 120 ccm Eisessig, wurden zu einer mit Wasserstoff reduzierten Lösung von 40 ccm 10 prozentiger H_2PtCl_6, 80 ccm 4 prozentiger Gummi arabicum-Lösung und 40 ccm kolloider Platinlösung (enthaltend 0,12 g Platin) nach Erwärmen beider Lösungen auf 50° hinzugefügt. Unter 3 Atm. Überdruck wurden 8 Liter Wasserstoff aufgenommen, während die theoretische Menge für 3 Mol Wasserstoff nur 6,2 Liter betrug. Aus der mit Soda alkalisch gemachten Reaktionsflüssigkeit wurden die Reaktionsprodukte mit Wasserdampf abdestilliert, mit Äther aufgenommen und nach dem Verdampfen des ge-

[1]) A. a. o.

[2]) Städel, Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2921 (1885).

Digitized by Google

trockneten Äthers destilliert. Nach 2maliger Destillation wurden die nachfolgenden 2 Fraktionen erhalten:

Die *1. Fraktion* vom Siedep. 119—121°, eine leicht bewegliche, Ligroin-ähnliche Flüssigkeit, entfärbte Brom in der Kälte nicht, und erwies sich bei der Analyse als *1,3-Dimethylcyclohexan.* Die Feststellung durch die optische Untersuchung als trans-Form wurde bereits im theoretischen Teil dieser Arbeit erwähnt.

0,2012 g gaben 0,2590 H_2O und 0,6302 CO_2.

	Ber. für C_8H_{16} (112)	Gef.
C	85,7	85,5
H	14,3	14,3

Die *2. Fraktion* vom Siedep. 175—177°, die mit Bisulfitlösung geschüttelt, keine Trübung ergab, zeigte bei der Analyse die Zahlen von *1^c-Oxy-2^c-4^t-dimethylcyclohexan*, deren Charakter als cis-Verbindung durch die im theoretischen Teil angegebenen optischen Werte festgestellt ist.

0,1738 g gaben 0,4772 CO_2 und 0,1959 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{16}O$ (128)	Gef.
C	75,0	74,9
H	12,5	12,6

Mit Benzoylchlorid und m-Nitrobenzoylchlorid wurden ölige Benzoate erhalten. Mit Phenylisocyanat eine zunächst zähe Masse, die aus Ligroin ein bei 96° schmelzendes *Phenylurethan* auskrystallisieren ließ.

0,1930 g gaben 9,63 ccm Stickgas bei 14° und 738 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{21}O_2N$ (247)	Gef.
N	5,7	5,80

3. Oxydation des 1^c-Oxy-2^c-4^t-dimethylcyclohexans zu 2^c-4^t-Dimethylcyclohexanon.

10 g *1^c-Oxy-2^c-4^t-dimethylcyclohexan* wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und mit dem die theoretisch berechnete Menge Chromsäure enthaltenden Beckmannschen Chromsäuregemisch[1]) eine halbe Stunde auf dem Wasserbade unter lebhaftem Umschütteln bei 60° behandelt. Das

[1]) Beckmann u. Pleissner, diese Annalen 262, 31 (1891).

Digitized by Google

so erhaltene Keton wurde aus der alkalisch gemachten Lösung mit Wasserdampf abdestilliert, das Destillat mit Kochsalz ausgesalzen, ausgeäthert und nach dem Verdunsten des getrockneten Äthers fraktioniert. Zur weiteren Reinigung wurde mit konz. Bisulfitlösung geschüttelt, der Niederschlag abgepreßt, mit Äther gewaschen und das Keton daraus mit verdünnter Sodalösung frei gemacht. Es siedet, wie schon angegeben, bei 176—177,5° (korr.) und stellt eine im Wasser nicht unbeträchtlich lösliche, pfefferminzähnlich riechende Flüssigkeit dar.

0,1833 g gaben 0,5110 CO_2 und 0,1834 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{14}O$ (126)	Gef.
C	76,2	76,0
H	11,1	11,2

Das Oxim. 15 g Keton, gelöst in 50 g Alkohol, wurden mit 15 g salzsaurem Hydroxylamin in 15 ccm Wasser versetzt und der Lösung 30 g Kalilauge 1:1 zugefügt Nach 3 stündigem Erhitzen bis zum Sieden der Flüssigkeit wurde das Oxim mit Wasser ausgefällt und nach dem Filtrieren aus Alkohol umkrystallisiert. Die seideglänzenden Nadeln zeigten den Schmelzp. 95°.

0,1792 g gaben 16,0 ccm Stickgas bei 15° und 739 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{15}ON$ (141)	Gef.
N	9,9	10,12

Das Semicarbazon wurde aus Alkohol in Blättchen vom Schmelzp. 190° erhalten.

4. Reduktion des 2^c-4^t-Dimethylcyclohexanons in saurer Lösung zu 1^c-Oxy-2^c-4^t-dimethylcyclohexan und in alkalischer Lösung zu 1^c-Oxy-2^t-4^c-dimethylcyclohexan.

1^c-Oxy-2^c-4^t-dimethylcyclohexan. 5 g Keton, gelöst in 50 ccm Eisessig, 20 ccm konz. Salzsäure und 50 ccm kolloider Platinlösung (enthaltend 0,15 g Platin), wurden bei 1 Atm. Überdruck und einer Temperatur von 30 bis 40° 10 Min. im Wasserstoffstrom geschüttelt. Das aus alkalischer Lösung destillierte Reaktionsprodukt ergab mit

Digitized by Google

Bisulfit keine Reaktion. Der Alkohol siedete bei 176° und gab ein öliges Phenylurethan.

0,1640 g gaben 0,4500 CO_2 und 0,1849 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{16}O$ (128)	Gef.
C	75,0	74,8
H	12,5	12,6

2. *1^c-Oxy-2^t-4^c-dimethylcyclohexan.* 5 g Keton wurden im 10fachen Volumen Äther gelöst, mit 50 ccm konz. Bicarbonatlösung unterschichtet und in die Lösung allmählich 10 g Natrium eingetragen; das Lösen des Natriums wurde sodann durch vorsichtigen Wasserzusatz beschleunigt. Die abgetrennte Ätherlösung wurde nach dem Trocknen destilliert. Siedep. 175—176,5°. Das Phenylurethan schmolz bei 96°.

0,1587 g gaben 7,9 ccm Stickgas bei 15° und 740 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{21}O_2N$ (247)	Gef.
N	5,7	5,65

IV. Über die Herstellung des 1^c-Amino-2^c-4^t-dimethylcyclohexans und des 1^c-Amino-2^t-4^c-dimethylcyclohexans durch Reduktion des 2^c-4^t-Dimethylcyclohexanonoxims.

1. 1^c-Amino-2^c-4^t-dimethylcyclohexan. 5 g Oxim vom Schmelzp. 95° wurden mit 35 ccm Eisessig und 50 ccm kolloider Platinlösung (enthaltend 0,6 g Platin) versetzt, nachdem der Lösung vorher 15 ccm konz. Salzsäure zugefügt waren, und bei gewöhnlicher Zimmertemperatur bei 3 Atm. Überdruck eine Stunde lang mit Wasserstoff geschüttelt. Das in bereits beschriebener Weise gewonnene Amin siedete bei 161,5—164,5° und ergab eine Benzoylverbindung vom Schmelzp. 86° in einer Menge von 4,5 g.

Bei Versuchen unter *geringerem* Salzsäurezusatz trat die Bildung des trans-Amins (Benzoylverbindung 198°) immer mehr in den Vordergrund. Bei den Versuchen *mehr* Salzsäure zu verwenden, um das Gleichgewicht völlig zugunsten des cis-Amins von der Benzoylverbin-

Digitized by Google

dung 86° zu verschieben, wurde das Oxim durch die Salzsäure in freies Keton gespalten.

Die Benzoylverbindung vom Schmelzp. 86° wurde durch Erhitzen mit Salzsäure im Bombenrohr auf 150° zerlegt. Das auf diese Art gewonnene Amin lieferte bei der Benzoylierung wieder die Benzoylverbindung vom Schmelzp. 86°. Auch die andern bereits erwähnten Derivate erwiesen sich als solche des 1^c-Amino-2^c-4^t-Dimethylcyclohexans.

8 g salzsaures 1^c-Amino-2^c-4^t-dimethylcyclohexan wurden mit 3 g Natriumnitrit, gelöst in 15 ccm Wasser, 6 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückflußkühlung gekocht. Das bei dieser Reaktion abgeschiedene gelbe Öl wurde sodann mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natronlauge geschüttelt und das Reaktionsprodukt nach dem Verdampfen des getrockneten Äthers destilliert. Als Hauptprodukt wurde ein bei 123—124° siedender Kohlenwasserstoff erhalten, der heftig mit Brom reagierte und mit Salpeter–Schwefelsäure Trinitroxylol vom Schmelzp. 182° ergab.

0,1903 g gaben 0,6079 CO_2 und 0,2180 H_2O.

	Ber. für C_8H_{14} (110)	Gef.
C	87,3	87,1
H	12,7	12,8

Somit war der Kohlenwasserstoff als *1^c-3^t-Dimethylcyclohexen* nachgewiesen.

Die in geringerer Menge erhaltene Flüssigkeit siedete nach zweimaliger Destillation von 176—177°.

0,1786 g gaben 0,4902 CO_2 und 0,2000 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{16}O$ (128)	Gef.
C	75,0	74,8
H	12,5	12,5

Das Phenylurethan dieses Alkohols wurde in öliger Form erhalten.

2. *1^c-Amino-2^t-4^c-dimethylcyclohexan.* 5 g Oxim vom Schmelzp. 95° wurden in 120 ccm Alkohol gelöst, worauf 12 g Natrium eingetragen wurden. Der Kolbeninhalt

Digitized by Google

wurde mit Salzsäure angesäuert, der Alkohol abdestilliert, die Base aus der alkalisch gemachten Lösung mit Wasserdämpfen übergetrieben, und, wie früher beschrieben, isoliert. Das Amin zeigte den Siedep. 161,5—162,5° (korr.).

0,1423 g gaben 13,2 ccm Stickgas bei 11° und 739 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_{17}N$ (127).	Gef.
N	11,0	10,70

Das Amin zog begierig Kohlensäure aus der Luft an und ist schon dadurch leicht von seinem Isomeren zu unterscheiden. Auch in seinen Derivaten zeigte es sich als 1^c-Amino-2^t-4^c-dimethylcyclohexan. Bei der Benzoylverbindung vom Schmelzp. 198° und dem Pikrat vom Schmelzp. 155—156° wurde noch auf Abwesenheit einer Schmelzpunktsdepression bei Gemischen mit den gleich schmelzenden Verbindungen der durch direkte Hydrierung des as. m-Xylidins erhaltenen Base geprüft.

8 g salzsaures 1^c-Amino-2^c-4^t-dimethylcyclohexan wurden mit 3 g Natriumnitrit und 15 g Wasser versetzt und 6 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung gekocht, wobei sich ein gelbes Öl abschied, das mit Äther aufgenommen wurde. Nach dem Verdampfen des getrockneten Lösungsmittels destillierte das Öl fast ohne Vorlauf bei 176° und gab ein Phenylurethan vom Schmelzp. 96°.

0,1385 g gaben 0,1559 H_2O und 0,3800 CO_2.

	Ber. für $C_8H_{16}O$ (128)	Gef.
C	75,0	74,8
H	12,5	12,6

Digitized by Google

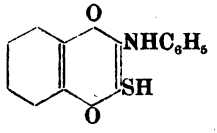
Über lineares (Benzo-naphtho)-parathiazin[1]);

von *K. Fries* und *F. Kerkow.*

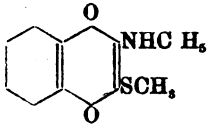
[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig.]

(Eingelaufen am 24. Juni 1921.)

2-Anilido-3-chlor-1,4-naphthochinon setzt sich mit Natriumsulfid zum Natriumsalz des *2-Anilido-3-mercapto-1,4-naphthochinons* (I) um, aus dem Dimethylsulfat den *Methylthioäther* (II) entstehen läßt.

I 

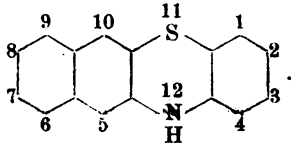
,

II 

.

Das freie Mercaptan I wird durch Luftsauerstoff rasch oxydiert. Dabei bildet sich aber nicht, wie man erwarten sollte, ein Disulfid, sondern eine blaue, prächtig krystallisierende Verbindung, in der das [*lin. (Benzo-naphtho)-parathiazin*]-*5,10-chinon* (III) vorliegt. Der weitere Verlauf der Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd läßt hierüber keine Zweifel bestehen. Man erhält zunächst ein um ein Sauerstoffatom reicheres Reaktionsprodukt,

[1]) Benennung für die Verbindung:

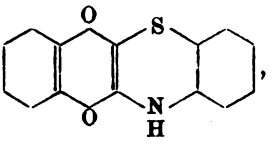


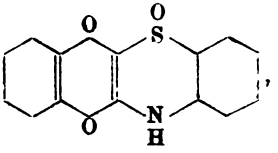
Diese Benennung nach Hinsberg [diese Annalen **319**, 257 (1920)] scheint mir ebenso eindeutig, für die Bezeichnung von Abkömmlingen aber vorteilhafter als die im Literaturregister der organischen Chemie gebräuchliche [R. Stelzner, 1912/13], wonach die Verbindung *Benzo-2,3-(naphthalino-2',2')-6,5-(thiazin-1,4)* genannt werden muß. Bei Substitutionsprodukten sind hiernach zur Benennung gleichzeitig drei Beziffernngen nötig, was die Übersicht erschwert.

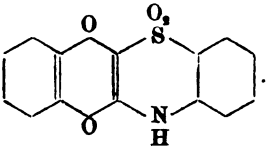
Digitized by Google

das sich durch seine Eigenschaften als *Sulfoxyd* zu erkennen gibt, und dem die Formel (IV) zukommt. Indem es noch ein zweites Sauerstoffatom aufnimmt, entsteht das *Sulfon* (V).

Falls das erste Oydationsprodukt des Mercaptans I ein Disulfid wäre, hätte das Endglied eine Sulfonsäure sein müssen.

III 

IV 

V 

Durch Bromwasserstoff, bei Gegenwart von Schwefeldioxyd, wird dem gelben Sulfoxyd IV, wie es zu erwarten ist[1]), der an das Schwefelatom getretene Sauerstoff wieder entrissen. In rauchender Salzsäure löst es sich auf. Das nach den eingehenden Untersuchungen von F. Kehrmann und seinen Schülern[2]) und von Barnett und Smiles[3]) in der gelben Lösung befindliche *Naphthophenazthioniumchlorid* (VI) wandelt sich beim Erwärmen rasch in das *2-Chlor-[lin. (benzonaphtho)-parathiazin]-5,10-chinon* (VII) um, was an bekannte Vorgänge erinnert.[4])

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 757 (1911); diese Annalen **381**, 313, 340 (1911).

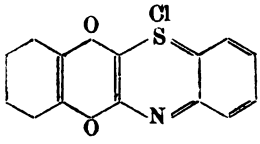
[2]) z. B. diese Annalen **322**, 67 (1902); Ber. d. d. chem. Ges. **49**, 53, 1013 und 2831 (1916); **54**, 649 (1921).

[3]) Journ. chem. Soc. **95**, 1253 (1908); **97**, 186 (1909); **98**, 186 (1910).

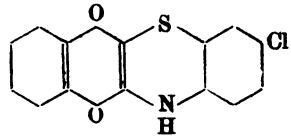
[4]) Barnett u. Smiles, Journ. chem. Soc. **97**, 186 (1909) und Gazdar u. Smiles daselbst **99**, 2252 (1909). — Zincke u. Jörg, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3365 (1909). — Fries u. Vogt diese Annalen **381**, 315, 338 (1911).

Digitized by Google

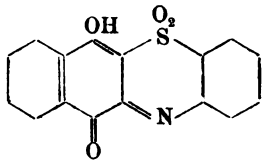
VI



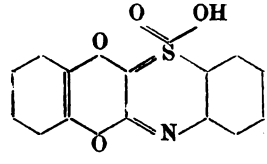
VII



Auch mit Alkalien bildet das Sulfoxyd IV Salze, die tiefrot gefärbt sind; es löst sich schon in Ammoniak und in verdünnter Sodalauge. Noch ausgeprägtere Säureeigenschaften hat das Sulfon V, dessen Natriumsalz schwer löslich ist und in roten Nadeln krystallisiert. Die Salze werden sich von besonderen Aciformen herleiten; für die des Sulfons z. B. stehen die folgenden Säuren zur Wahl:



oder



Daß es weder mit Dimethylsulfat noch mit Chlorkohlensäureester oder Acetylchlorid gelang, aus dem Natriumsalz Derivate zu gewinnnen, spricht gegen das Vorhandensein eines phenolischen Hydroxyls als Träger der Säureeigenschaften.[1])

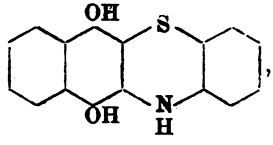
Mit Hydrosulfit und Natronlauge entsteht aus dem blauen *Benzonaphthoparathiazinchinon* eine gelbe Küpe, aus der es in Berührung mit Luft sofort wieder ausfällt. Neigung, auf Wolle oder ungebeizte Baumwolle zu ziehen, ist in nur geringem Maße vorhanden.

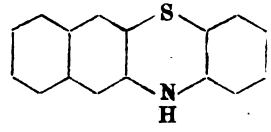
In der Küpe befindet sich das Salz des *5,10-Dioxy-[lin. (benzonaphtho)-parathiazins]* (VIII), das sowohl in freiem Zustande, als auch in Form von Derivaten gewonnen wurde. Die kräftige Reduktion des Chinons IV mit Zinnchlorür–Eisessig führt zu einem sauerstofffreien

[1]) Das Dinitrodiphenylaminsulfoxd von Bernthsen, diese Annalen 230, 120 (1885), hat ebenfalls Säureeigenschaften.

Digitized by Google

Stoffe, der Mutterverbindung der bisher beschriebenen, dem *linearen* (*Benzonaphtho*)-*parathiazin* (IX). Damit ist auch das letzte der drei möglichen *Thiophenylnaphthylamine*[1]) bekannt und leicht zugängig geworden.

VIII  ,

IX  .

Wenn man *2,3-Dichlor-naphthochinon-1,4* anstelle von Anilin mit anderen Aminen zur Umsetzung bringt, und die dabei entstehenden Abkömmlinge des einfachen *2-Anilido-3-chlor-1,4-naphthochinons* den vorher beschriebenen Reaktionen unterwirft, so erhält man im Benzolkern substituierte Derivate des *lin.* (*Benzonaphtho*)-*parathiazins.*

Auch die Chinonkomponente läßt sich wechseln. Das *Dianilidodichlorchinon* z. B. setzt sich mit Natriumsulfid in ganz derselben Weise um, wie es das *Anilidochlornaphthochinon* tut.[2])

Wir bringen in dieser Mitteilung noch die Ergebnisse einer vorläufig abgeschlossenen Versuchsreihe, deren Endglied das *2-Amino-*[*lin.* (*benzonaphtho*)-*parathiazin*] (XII) ist.

Es wird durch Reduktion des grünen *2-Amino-*[*lin.* (*benzonaphtho*)-*parathiazin*]-*5,10-chinons* (X) erhalten, wobei als Zwischenglied das *2-Amino-5,10-diozy-*[*lin.* (*benzonaphtho*)-*parathiazin*] (XI) entsteht, das sich auch in der Hydrosulfitküpe des Chinons vorfindet. Die überaus

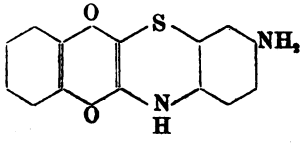
[1]) Die beiden anderen sind von Kym, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 2464 (1890), dargestellt und von Kehrmann und seinen Schülern eingehend untersucht.

[2]) Mit dem Studium der hierbei entstehenden Verbindungen hat sich vor dem Kriege, im Chemischen Institut der Universität Marburg, Herr Dr. med. Seligmann beschäftigt, der Ende 1914 den Tod fürs Vaterland starb. Die Ergebnisse der Untersuchung sind verloren gegangen, und diese ist im hiesigen Chemischen Institut erneut begonnen worden. **Fries.**

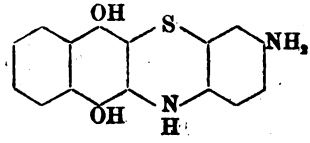
Digitized by Google

luftempfindliche Aminodioxyverbindung konnten wir nicht in reiner Form erhalten, wohl aber ihr N-Monoacetat und das Triacetat.

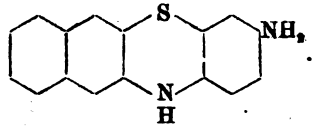
X



XI



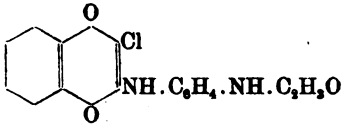
XII



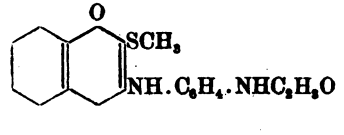
Zur Gewinnung des Aminochinons X bedienten wir uns seiner leicht verseifbaren Acetylverbindung, die sich bequem erhalten läßt, wenn das aus *2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon* und *Acet-p-phenylendiamin* entstehende *2-Chlor-3-[p-acetaminoanilido]-1,4-naphthochinon* (XIII) mit Natriumsulfid in Reaktion gebracht und die dabei sich bildende Mercaptoverbindung der Oxydation durch den Luftsauerstoff unterworfen wird.

Aus der alkalischen Lösung des Mercaptans läßt sich durch Dimethylsulfat sein Methylthioäther XIV gewinnen.

XIII

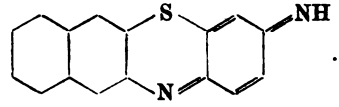


XIV

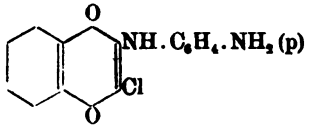


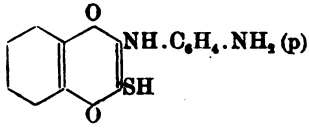
Das *Amino-(benzonaphtho)-parathiazin* (XII) wird durch Luftsauerstoff oder auch durch Eisenchlorid zu einer Verbindung oxydiert, die, aus Nitrobenzol umkrystallisiert, kleine, blauschwarze Kryställchen bildet. Durch Hydrosulfit wird sie in die Aminoverbindung zurückverwandelt. Es liegt ohne Zweifel ein Thiazim vor, dem die folgende Formel zukommt:

Digitized by Google

XV 

Wir haben das *2-Amino-[lin. (benzonaphtho)-parathiazin]-5,10-chinon* (X) auch unmittelbar vom *2-(p-Aminoanilido)-3-chlor-1,4-naphthochinon* (XVI) ausgehend gewonnen, indem wir dieses mit Natriumsulfid in Umsetzung brachten und das dabei entstehende Mercaptan (XVII) oxydierten. Der von dem Acetat XIII ausgehende Weg erweist sich aber als der bequemere.

XVI 

XVII 

Versuche.

2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon.

Die in der Literatur angegebenen Verfahren zur Darstellung des Dichlornaphthochinons sind für die Gewinnung größerer Mengen nicht geeignet. Wir verfuhren wie folgt[1]):

300 g technische *Neville-Winther-Säure* (Na-Salz, 83-prozentig) und 300 g technisches Kaliumchlorat wurden in einer Porzellanschale mit 2 Liter Wasser und unter kräftigem Turbinieren langsam mit 1,7 Litern roher Salzsäure versetzt. Es tritt starke Erwärmung ein; die Lösung färbt sich dunkelbraun, später braunrot und gegen Schluß, wenn Chlor entweicht, gelb. Das sich ausscheidende Reaktionsprodukt ballt sich zu Klumpen. Die Reaktion nimmt ungefähr eine Stunde in Anspruch.

[1]) Inzwischen haben F. Ullmann u. M. Ettisch ein Verfahren veröffentlicht, nach dem man billiger arbeitet als nach dem unsrigen. Die Ausbeute an reinem Chinon ist ungefähr die gleiche. Ber. d. d. chem. Ges. 54, 261 (1921).

Digitized by Google

Das von der Flüssigkeit getrennte Rohprodukt wird mit kaltem Alkohol gut durchgearbeitet, scharf abgesaugt und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzp. 160°. Ausbeute 107 g, das sind 47 Proz. der Theorie. Der Alkohol der Mutterlaugen wurde abgetrieben, über gebranntem Kalk getrocknet, destilliert und bei neuen Zusätzen wieder verwandt.

Zur weiteren Reinigung wird das Chinon aus einer Retorte mit kurzem, weitem Hals in eine bedeckte Schale sublimiert und das Sublimat aus Eisessig umkrystallisiert. Es schmilzt jetzt bei 186°.

Ausbeute: 40 Proz. der Theorie (auf die Naphtholsulfosäure bezogen).

Das so gereinigte Produkt liefert, mit Anilin (2 Mol. auf 1 Mol. Chinon) in alkoholischer Lösung 20 Minuten gekocht, unmittelbar reines *2-Anilido-3-chlor-1,4-naphthochinon* in einer Ausbeute von 87 Proz.

I. lin. (Benzo-naphtho)-parathiazin und Abkömmlinge.

2-Anilido-3-methylmercapto-1,4-naphthochinon (II).

10 g *2-Anilido-3-chlor-1,4-naphthochinon*, in 200 ccm siedendem Alkohol suspendiert, werden mit einer heißen Lösung von 15 g krystallisiertem Natriumsulfid in 15 ccm Wasser versetzt, wodurch alsbald unter Blaufärbung Lösung eintritt. Nach 10 Minuten langem Kochen unter Rückfluß wird mit 200 ccm siedendem Wasser verdünnt, nochmals aufgekocht und von kleinen Mengen eines ungelösten Stoffes abfiltriert. Das Filtrat enthält das *2-Anilido-3-mercapto-1,4-naphthochinon* (I) als Natriumsalz gelöst.

Die mit 50 ccm 10 prozentiger Natronlauge versetzte Flüssigkeit wird nach dem Abkühlen mit Dimethylsulfat, das in kleinen Anteilen zugefügt wird, so lange geschüttelt, bis sich der aus geschiedene Methylthioäther nicht mehr vermehrt. Er wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, mit kaltem Alkohol gut durchgearbeitet, abgesaugt und dann aus Alkohol umkrystallisiert. Violette,

Digitized by Google

lange, derbe Nadeln; Schmelzp. 143°. In Alkohol, Eisessig und in Aceton ziemlich leicht löslich, schwerer in Benzin.

0,1256 g gaben 0,3194 CO_2 und 0,0518 H_2O.
0,1080 g „ 0,0872 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{17}H_{13}O_2NS$	Gef.
C	69,11	69,35
H	4,44	4,61
S	10,86	11,09

Die Lösungen der Verbindung sind kirschrot gefärbt, auch die in konz. Schwefelsäure. Wäßrige Alkalien wirken nicht ein, alkoholisches Kali löst mit violetter Farbe.

[*lin.* (*Benzo-naphtho*)-*parathiazin*]-*5,10-chinon* (III).

Die Lösung des Natriumsalzes von *2-Anilido-3-mercapto-1,4-naphthochinon,* nach der Vorschrift bereitet, die für die Darstellung des vorher beschriebenen Methylthioäthers gegeben ist, wird in verdünnte Salzsäure gegossen. Das sich ausscheidende, dunkelviolette Mercaptan wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und dann mit 200 ccm Alkohol, unter Leiten von Luft durch die Lösung, 1 Stunde gekocht. Dabei entsteht das in Alkohol schwer lösliche Thiazinderivat, das zur Reinigung aus Nitrobenzol umkrystallisiert wird. Stahlblaue, derbe Krystalle; gepulvert hellblau. Schmelzp. 308°. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich, abgesehen von Nitrobenzol, von dem es heiß leicht aufgenommen wird.

0,1298 g gaben 0,3301 CO_2 und 0,0407 H_2O.
0,1558 g „ 0,3975 CO_2 „ 0,0514 H_2O.
0,1551 g „ 0,1308 $BaSO_4$.
0,1569 g „ 0,1343 $BaSO_4$.
0,3937 g „ 17,6 ccm Stickgas bei 19° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_9O_2NS$	Gef.	
C	68,78	69,36	69,58
H	3,25	3,51	3,69
N	5,02	5,28	
S	11,46	11,58	11,75

Digitized by Google

Olivgrüne Lösung in konz. Schwefelsäure. Alkoholische Natronlauge löst langsam mit grüner Farbe; Zusatz von Natriumsulfid ändert weder Farbe noch Löslichkeit.

Sulfoxyd des [lin. (Benzo-naphtho)-parathiazin]-5,10-chinons (IV).

Eine Suspension von 2 g *Benzonaphthothiazin-5,10-chinon* in 30 ccm Eisessig wird mit 0,9 ccm Perhydrol versetzt und unter dauerndem Schütteln auf dem Wasserbade erwärmt, bis der Hauptteil in Lösung gegangen ist und die Lösung gelbe Farbe annimmt, was nur kurze Zeit dauert. Dann wird sofort filtriert und Wasser in Teilen, bis zur jedesmaligen Trübung, zugefügt. Das Sulfoxyd scheidet sich in Form roter Kryställchen ab. Gießt man die Eisessiglösung in Wasser, so fällt es als hellgelbes Pulver aus. Aus dem ungelöst gebliebenen Teil erhält man durch Ausziehen mit Natronlauge, in der sich das Sulfoxyd löst, noch eine weitere Menge desselben.

In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es schwer löslich, am besten noch in siedendem Eisessig. Dabei erleidet es aber eine Zersetzung, die Lösung wird zuerst braun und dann grünlich. Auch in Nitrobenzol, in dem es sich leicht löst, tritt diese Zersetzung ein. Zur Reinigung wurde das Sulfoxyd in 1 n-Natronlauge gelöst und mit Schwefelsäure wieder gefällt. Der Schmelzpunkt liegt über 360°.

0,1109 g gaben 0,0872 $BaSO_4$.
0,1502 g „ 0,1193 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_9O_3NS$	Gef.	
S	10,86	10,81	10,91

Das Sulfoxyd ist eine amphotere Verbindung. Es löst sich schon in warmer Sodalauge mit tiefroter Farbe auf, in verdünnter, kalter Natronlauge spielend leicht. Andererseits löst sich das feinpulvrige Sulfoxyd, wie man es beim Fällen seiner alkalischen Lösungen mit

Digitized by Google

verdünnten Säuren erhält, auch in rauchender Salzsäure leicht auf. Aus der gelben Lösung des Thiazoniumchlorides (VI) scheiden sich bei langem Stehen grünliche Flocken, beim Erwärmen sehr rasch blaue Flocken ab, in denen ein [*Chlorbenzo*]-*naphthothiazinchinon* (VII) vorliegt.

Versuche, aus den tiefroten Lösungen der Alkalisalze des Sulfoxyds mittels Dimethylsulfat oder Chlorkohlensäureester einen beständigen Abkömmling der Aciform zu erhalten, waren ohne Erfolg.

Mit Bromwasserstoff–Eisessig bei Gegenwart von Bisulfit bildet sich leicht das *Benzonaphthothiazinchinon* zurück.

Sulfon des [*lin.* (*Benzo-naphtho*)-*parathiazin*]-*5,10-chinons* (V).

1 Tl. der Thiazinverbindung in fein gepulverter Form wird in 5 Tln. Eisessig suspendiert und mit 2 Tln. Perhydrol 2 Stunden auf dem Wasserbade, unter kräftigem Umschütteln, erhitzt. Das sich bildende, schwer lösliche Sulfon scheidet sich aus; es wird abfiltriert und mit heißem Eisessig und dann mit Alkohol gewaschen. So erhält man es unmittelbar rein, in Form derber, orangeroter Krystalle, die über 360° schmelzen. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln, bis auf Nitrobenzol, schwer löslich. Aus Nitrobenzol läßt es sich gut umkrystallisieren und bildet dann goldglänzende Blättchen.

0,1844 g [1]) gaben 0,4151 CO_2 und 0,0430 H_2O.
0,1657 g [1]) „ 0,1295 $BaSO_4$.
0,1602 g [2]) „ 0,1210 $BaSO_4$.

[1]) Orangerote Krystalle. [2]) Goldglänzende Blättchen.

	Ber. für $C_{16}H_9O_4NS$	Gef.	
C	61,71	61,39	
H	2,91	2,61	
S	10,30	10,74	10,37

Das Sulfon löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe. Es ist eine Säure, die sich in Sodalauge löst; aus der heißen Lösung fällt das schwerlösliche Natriumsalz in roten Nadeln aus. Im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, hält dieses ein Molekül Wasser fest.

Digitized by Google

0,1366 g gaben 0,0253 Na_2SO_4.

	Ber. für $C_{16}H_8O_4NSNa.H_2O$.	Gef.
Na	6,56	6,01

Gegen Bromwasserstoff–Eisessig ist das Sulfon, im Gegensatz zum Sulfoxyd, ganz beständig; es ist auch in konz. Salzsäure unlöslich.

2-Chlor-[lin. (benzo-naphtho)-parathiazin]-5, 10-chinon (VII).

Fein verteiltes Sulfoxyd des *Benzonaphthothiazin-chinons* wird in Eisessig aufgeschlämmt, rauchende Salzsäure zugefügt und das Ganze einige Minuten gekocht. Zunächst tritt Lösung ein, und dann scheidet sich alsbald die Chlorverbindung in blauen Flocken ab. Aus Nitrobenzol umkrystallisiert, bildet sie blaue, derbe Nädelchen. Schmelzp. 303°. In Alkohol und in Aceton sehr schwer löslich, schwer in Eisessig und in Toluol, ziemlich leicht in Nitrobenzol. Verhält sich ganz wie die chlorfreie Verbindung.

0,1451 g gaben 0,0625 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_8O_2NSCl$	Gef.
Cl	11,31	10,65

2-Brom-[lin. (benzo-naphtho)-parathiazin]-5, 10-chinon.

Sie wird aus dem Sulfoxyd, wie die vorher beschriebene Chlorverbindung, durch Umsetzung mit Bromwasserstoff–Eisessig gewonnen und aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Stahlblaue Nadeln. Schmelzp. 309°. Löslichkeiten und sonstige Eigenschaften wie die der Chlorverbindung.

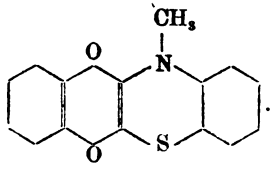
0,2525 g gaben 0,4902 CO_2 und 0,0536 H_2O.
0,1507 g „ 0,0810 AgBr und 0,0920 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_8O_2NSBr$	Gef.
C	53,62	52,95
H	2,25	2,37
Br	22,33	22,88
S	8,94	8,48

Nimmt man die Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Sulfoxyd bei Gegenwart von viel Natriumbisulfit vor, dann entsteht das halogenfreie Parathiazin (III).

Digitized by Google

N-Methyl-[lin. (benzo-naphtho)-parathiazin]-5,10-chinon.



(*Benzonaphthothiazin*)-*chinon* wird mit der doppelten Menge frisch ausgeglühtem Magnesiumoxyd gemischt und so viel Dimethylsulfat zugefügt, daß ein dicker Brei entsteht. Dann wird zum Sieden erhitzt und etwa 3 Minuten gekocht. Der nach dem Entfernen des überschüssigen Dimethylsulfats mit verdünntem Ammoniak hinterbleibende Rückstand wird mit heißem Alkohol ausgezogen. Beim Erkalten krystallisiert die Methylverbindung in rotstichig blauen Nadeln aus. Schmelzp. 197°.

0,1400 g gaben 0,1127 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{17}H_{11}O_2NS$	Gef.
S	10,94	10,56

Konzentrierte alkoholische Lösungen der Methylverbindung sind blaugrün gefärbt, verdünnte erscheinen grün. Alkoholische Natronlauge wirkt kalt nicht ein. Konz. Schwefelsäure löst mit bräunlich roter Farbe.

5,10-Dioxy-[lin. (benzo-naphtho)-parathiazin] (VIII).

Benzonaphthothiazinchinon wird bei gewöhnlicher Temperatur mit Zinnchlorür–Eisessig verrieben, bis die Ausscheidung gleichmäßig weiß geworden ist. Dann wird in verdünnte Salzsäure gegossen, abfiltriert, mehrmals mit Salzsäure und schließlich mit Wasser ausgewaschen. Durch Lösen in kaltem Alkohol und Fällen des von Ungelöstem geschiedenen Filtrates mit Wasser erhält man die Dioxyverbindung rein. Sie ist außerordentlich luftempfindlich; auch trocken färbt sie sich an der Luft in kurzer Zeit blau.

Weiße Kryställchen, die bei 160° beginnen sich dunkel zu färben und bei 192° schmelzen. In Alkohol, Eisessig, Benzol sehr leicht, in Benzin mäßig löslich.

Digitized by Google

0,1651 g gaben 0,4134 CO_2 und 0,0615 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{11}O_2NS$	Gef.
C	68,29	68,29
H	3,94	4,18

Die gelblich gefärbte Lösung des Hydrochinons in Natronlauge verhält sich wie eine Küpe; beim Einblasen von Luft fällt das blaue Chinon aus.

Konz. Schwefelsäure gibt eine violette Lösung, die Farbe wird aber bald grünlichbraun und auf Wasserzusatz fallen blaue Flocken aus.

Diacetylverbindung. Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure dargestellt. Krystallisiert aus Eisessig in weißen, silberglänzenden Blättchen. Schmelzp. 258°.

0,1749 g gaben 0,1073 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{20}H_{15}O_4NS$	Gef.
S	8,78	8,43

Dimethyläther. 4 g *Benzonaphthothiazinchinon* werden mit einigen ccm Alkohol behandelt, dann mit 10 ccm 33prozentiger Kalilauge und Hydrosulfit zur gelben Küpe gelöst, nochmals 10 ccm starke Lauge hinzugegeben und unter Luftabschluß mit einem großen Überschuß von Dimethylsulfat geschüttelt, bis sich das Reaktionsprodukt als gelber, flockiger Niederschlag zusammenballt, was etwa 2 Stunden dauert. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser wird aus Alkohol umkrystallisiert. Große, schwach gelbliche, anscheinend monokline Tafeln; Schmelzp. 134°.

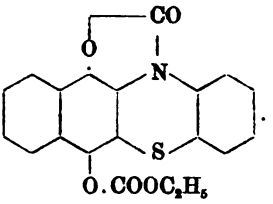
0,2396 g gaben 0,6134 CO_2 und 0,1059 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{15}O_2NS$	Gef.
C	69,86	69,82
H	4,89	4,94

Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine im auffallenden Licht blauviolette, im durchfallenden Licht rotviolette Lösung. Durch Salpetersäure oder durch Bromdämpfe wird der Dimethyläther blau gefärbt.

Digitized by Google

Verbindung $C_{20}H_{15}O_5NS$,



Die Umsetzung der vorher beschriebenen Dioxyverbindung mit Chlorkohlensäureester führt nicht zu einem Dicarbäthoxyderivat, sondern zu einer um ein Molekül Alkohol ärmeren Verbindung, der man wohl ohne Bedenken die obige Formel zuerteilen kann.

Eine Lösung des *Benzonaphthothiazinchinons* in Hydrosulfit und Natronlauge wird mit Chlorkohlensäureester durchgeschüttelt, bis keine Ausscheidung mehr zu beobachten ist. Das gelbe Reaktionsprodukt wird mit Alkohol verrieben, scharf abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. Zu Büscheln vereinigte, grünstichig gelbe Nädelchen, die sich gegen 190° dunkel färben und bei 203° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol, Aceton und in Eisessig ziemlich leicht löslich, schwerer in Benzol, schwer in Benzin.

0,2010 g gaben 0,4684 CO_2 und 0,0733 H_2O.
0,1861 g „ 0,4351 CO_2 „ 0,0689 H_2O.
0,1712 g „ 0,1094 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{20}H_{13}O_5NS$	Gef.	
C	63,30	63,56	63,66
H	3,54	4,08	4,14
S	8,46	8,77	

Konz. Schwefelsäure löst mit violetter Farbe. Versuche, durch gemäßigte Verseifung die freie Monooxyverbindung zu erhalten, schlugen fehl. Es wurde immer die Dioxyverbindung zurückerhalten, die an der Luft rasch zum Chinon oxydiert wird.

lin. (Benzo-naphtho)-parathiazin (IX).

Wird das *Benzonaphthothiazinchinon* mit Zinnchlorür–Eisessig in reichlichem Überschuß auf dem Wasserbade 1 Stunde erwärmt, dann erhält man das sauerstofffreie

Digitized by Google

Reduktionsprodukt als gelblich gefärbte, krystalline Ausscheidung. Es wird abgesaugt, mit Eisessig und dann mit Alkohol gewaschen, getrocknet und im Vakuum sublimiert. Man erhält es so in großen, gelblichen, durchsichtigen Blättern. Aus Toluol läßt es sich gut umkrystallisieren. Gelblich gefärbte Nädelchen, Schmelzpunkt 277° nach vorherigem Sintern. In Alkohol, Eisessig und in Benzol ziemlich schwer löslich, mäßig in Toluol, schwer in Benzin.

0,1212 g gaben 0,3430 CO_2 und 0,0497 H_2O.
0,0967 g „ 0,0939 $BaSO_4$.
0,3150 g „ 16,2 ccm Stickgas bei 18° und 746 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{11}NS$	Gef.
C	77,06	77,18
H	4,45	4,59
N	5,62	5,92
S	12,87	13,33

Gibt mit konz. Schwefelsäure eine violett gefärbte Lösung, ist gegen alkoholisches Kali beständig.

II. 2-Amino-[lin. (benzo-naphtho)-parathiazin] und Abkömmlinge.

2-(p-Amido-anilido)-3-chlor-1,4-naphthochinon (XVI).

22,7 g *2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon*, in 250 ccm siedendem Alkohol verteilt, werden mit 21,6 g p-Phenylendiamin versetzt und 20 Minuten unter Rückfluß gekocht.

Das beim Erkalten sich vollständig abscheidende Reaktionsprodukt wurde mit Wasser und mit Alkohol ausgewaschen und aus Toluol umkrystallisiert. Blauviolette Krystalle; Schmelzpunkt liegt über 360°. Mäßig löslich in Alkohol und in Benzol, ziemlich leicht in Toluol. Ausbeute 83 Proz. der Theorie.

0,1253 g gaben 0,0591 AgCl.

	Ber. für $C_{16}H_{11}O_2N_2Cl$	Gef.
Cl	11,87	11,66

Die Lösungen in Alkohol und Toluol sind rot gefärbt, die in konz. Schwefelsäure kirschrot, die in alkoholischem Kali blau.

Digitized by Google

2-[p-Acetamino-anilido]-3-chlor-1,4-naphthochinon (XIII).

9 g *2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon,* in 200 ccm siedendem Alkohol verteilt, werden mit einer Lösung von 12 g *Acet-p-phenylendiamin* in 50 ccm Alkohol versetzt und die Flüssigkeit 20 Minuten im Sieden gehalten. Das Reaktionsprodukt scheidet sich in roten Krystallen ab, die abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert werden. Purpurrote, prismatische Kryställchen; Schmelzp. 271° unter Zersetzung. Ausbeute 12,8 g = 94 Proz. der Theorie. Mäßig löslich in Alkohol und in Eisessig, wenig in Benzol, schwer in Benzin.

0,4570 g gaben 0,1864 AgCl.

	Ber. für $C_{18}H_{13}O_3N_2Cl$	Gef.
Cl	10,41	10,08

Mit konz. Schwefelsäure erhält man eine carminrote Lösung mit violettem Stich, mit alkoholischem Kali eine rein blaue Lösung.

2-[p-Acetamino-anilido]-3-methylmercapto-1,4-naphthochinon (XIV).

Versetzt man eine Suspension von 5 g der vorher beschriebenen Verbindung in 50 ccm siedendem Alkohol mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 5,9 g krystallisiertem Natriumsulfid, dann geht alsbald unter Blaufärbung alles in Lösung. Nach 10 Minuten langem Kochen wird mit 50 ccm heißem Wasser verdünnt, nochmals aufgekocht und die das Natriumsalz des *2-[p-Acetaminoanilido]-3-mercapto-1,4-naphthochinons* enthaltende Lösung filtriert.

Zur Gewinnung des Methylthioäthers wird mit 50 ccm 10prozentiger Natronlauge versetzt und mit Dimethylsulfat, das nach und nach zugegeben wird, so lange geschüttelt, bis keine Ausscheidung mehr erfolgt. Das abgesaugte Reaktionsprodukt wird mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Indigoblaue, kleine Krystalle; Schmelzp. 243°. Mäßig löslich in Alkohol, Benzol und in Chloroform, besser in

Digitized by Google

Eisessig, schwer in Benzin. Die Lösungen, auch die in konz. Schwefelsäure, sind kirschrot gefärbt. Alkoholisches Kali löst mit violetter Farbe.

0,2767 g gaben 0,6588 CO_2 und 0,1174 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{16}O_3N_2S$	Gef.
C	64,73	64,93
H	4,58	4,75

2-Acetamino-[lin. (benzo-naphtho)-parathiazin]-5,10-chinon.

Eine das Natriumsalz des *2-[p-Acetaminoanilido]-3-mercapto-1,4-naphthochinons* enthaltende Lösung, wie sie für die Gewinnung des vorher beschriebenen Thioäthers hergestellt wird, gießt man in verdünnte Salzsäure, saugt den Niederschlag ab, suspendiert ihn in Alkohol und kocht unter Durchleiten eines lebhaften Luftstromes eine Stunde. Das ausgeschiedene Reaktionsprodukt wird sofort abgesaugt und zweimal mit Toluol ausgekocht, das dem grünen Pulver eine geringe Menge eines blauen Stoffes entzieht. Dann wird aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Grüne, feine Nadeln, die sich oberhalb 290° unter Braunfärbung zu zersetzen beginnen und dann gegen 340° schmelzen. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, mäßig in Nitrobenzol.

0,1979 g gaben 0,4668 CO_2 und 0,0660 H_2O.
0,2592 g „ 0,1845 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{18}H_{12}O_2NS$	Gef.
C	64,27	64,33
H	3,60	3,72
S	9,53	9,78

Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist olivgrün gefärbt. Mit Hydrosulfit entsteht eine gelbe Küpe, aus der Luftsauerstoff den grünen Farbstoff rasch wieder zur Abscheidung bringt. Die Neigung, auf ungebeizte Baumwolle aufzuziehen, ist gering.

Sulfoxyd des 2-Acetamino-[lin. (benzo-naphtho)-parathiazin]-5,10-chinons.

2 g *[Acetylaminobenzo]-naphthothiazinchinon*, in 50 ccm Eisessig verteilt, werden mit 1 ccm Perhydrol unter Um-

Digitized by Google

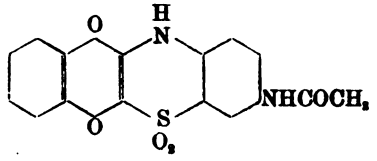
schwenken auf dem Wasserbade erwärmt, bis ein deutlicher Farbumschlag nach Rot eintritt. Dann wird mit Wasser verdünnt, abgesaugt und der Rückstand mit verdünnter Natronlauge ausgezogen, wobei unverändertes Thiazin zurückbleibt. Aus der bläulichroten Alkalilösung fällt das Sulfoxyd beim Ansäuern als braunrotes Pulver aus. In Alkohol, Aceton und in Toluol ist es sehr schwer, in Eisessig und in Nitrobenzol schwer löslich. Beim Kochen mit diesen Lösungsmitteln erleidet es Zersetzung. Zur Reinigung wird es darum nochmals in verdünntem Alkali gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, abgesaugt, zuerst mit Wasser und dann mit 50° warmem Alkohol ausgewaschen. Schmilzt um 330° herum unter Zersetzung; vorher tritt Sintern ein.

0,1621 g gaben 0,1100 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{18}H_{12}O_4N_2S$	Gef.
S	9,10	9,32

Mit Bromwasserstoff–Eisessig bei Gegenwart von Bisulfit wird die Ausgangsverbindung zurückgebildet. In rauchender Salzsäure löst sich das Sulfoxyd, und beim Erwärmen fällt ein chlorhaltiges Thiazinderivat aus, das nicht näher untersucht wurde.

Sulfon des 2-Acetamino-[lin. (benzo-naphtho)-parathiazin]-5,10-chinons,



Die Darstellungsweise ist die gleiche, wie die des vorher beschriebenen Sulfoxydes, nur wird die dreifache Menge Perhydrol verwandt und so lange erwärmt, bis das Reaktionsprodukt nur aus braunroten Nädelchen besteht. Zur Reinigung wird aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Braunstichig rote, derbe Nädelchen, die bei 360° noch nicht geschmolzen sind. In den gewöhn-

Digitized by Google

lichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, in Nitrobenzol schwer.

0,1620 g gaben 0,1005 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{18}H_{12}O_5N_2S$	Gef.
S	8,71	8,51

Mit Alkalien entstehen rote, auch in heißem Wasser schwer lösliche Salze.

2-Amino-[lin. (benzo-naphtho)-parathiazin]-5, 10-chinon (X).

Zu dieser Verbindung kommt man auf zwei Wegen. Einmal entsteht sie aus dem *2-[p-Amidoanilido]-3-chlor-1, 4-naphthochinon* mit Schwefelnatrium und darauffolgender Oxydation des entstandenen Mercaptans durch Luftsauerstoff. Dann läßt sie sich durch Verseifung ihres oben beschriebenen Acetats gewinnen. Dieser Weg ist der vorteilhaftere:

1 Tl. des Acetats wird mit 150 Tln. starker Schwefelsäure (1:1) eine Stunde gekocht, bis die Ausscheidung rein blau aussieht. Das Reaktionsprodukt, ein schwefelsaures Salz, wird zuerst mit verdünntem Ammoniak behandelt und dann mit Alkohol verrieben. Das grüne, krystallinische Pulver, das man so erhält, krystallisiert aus Nitrobenzol in dicken, spießförmigen Gebilden, die blauschwarzen Oberflächenglanz zeigen und im durchfallenden Lichte grün sind. Färbt sich von 240° ab dunkel, sintert gegen 240° und schmilzt bei etwa 290°. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln wenig löslich, leicht in siedendem Nitrobenzol.

0,1667 g gaben 0,3963 CO_2 und 0,0543 H_2O.
0,0796 g „ 0,0640 $BaSO_4$.

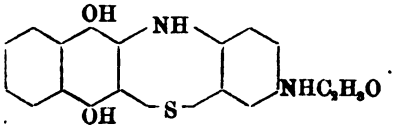
	Ber. für $C_{16}H_{10}O_2N_2S$	Gef.
C	65,27	64,84
H	3,43	3,64
S	10,90	11,04

Die Salze der Aminoverbindung sind blau; das salzsaure und das schwefelsaure Salz lösen sich in Wasser schwer. In alkoholischem Kali ist die Verbindung mit gelber Farbe löslich. Aus der gelben Hydrosulfitküpe

Digitized by Google

wird sie durch Luftsauerstoff leicht wieder ausgeschieden. Die Affinität der Leukoverbindung zur Baumwollfaser ist größer als die der einfachen. Konz. Schwefelsäure gibt eine olivgrüne Lösung.

2-Acetamino-5,10-dioxy-[lin.(benzo-naphtho)-parathiazin],



Das Acetamino-(naphthobenzothiazin)-chinon wird mit Zinnchlorür–Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur so lange geschüttelt, bis alles in einen Brei hellgrüner Kryställchen übergegangen ist. Dann wird in verdünnte Salzsäure gegossen, die hellgrünen Kryställchen werden abgesaugt, mehrmals mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen und im Vakuum über Kali getrocknet. In dem schwach gefärbten Reaktionsprodukt liegt das salzsaure Salz der oben formulierten Verbindung vor. Farblos ließ es sich nicht erhalten, weil es außerordentlich luftempfindlich ist. Namentlich in feuchtem Zustande wird es an der Luft rasch in das grüne Chinon zurückverwandelt. Die freie Verbindung hat sich darum auch nicht gewinnen lassen.

Das Chlorhydrat hält kleine Mengen von Zinnchlorür fest gebunden. Die für die folgenden Analysen benutzte Substanz enthielt 1,22 Proz. $SnCl_2$. Bei den hier angegebenen Substanzmengen ist der Gehalt an $SnCl_2$ abgerechnet. Auch bei der Angabe der gefundenen Menge AgCl ist das aus dem Zinnsalz stammende AgCl abgezogen.

0,2499 g gaben 0,5272 CO_2 und 0,0963 H_2O.
0,2887 g „ 0,6099 CO_2 „ 0,1090 H_2O.
0,2314 g „ 0,0879 AgCl.

	Ber. für $C_{18}H_{14}O_3N_2S.HCl$	Gef.	
C	57,65	57,53	57,82
H	4,03	4,31	4,24
Cl	9,46	9,39	

2-Acetylamino-5,10-diacetoxy-[lin.(benzo-naphtho)-parathiazin]. Aus dem Chlorhydrat der Dioxyverbindung mit

Digitized by Google

Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure dargestellt. Aus Alkohol krystallisiert das Triacetat in glänzenden Flitterchen, die sich bei 250° dunkel zu färben beginnen und bei 257° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol und in Eisessig mäßig löslich, schwer in Benzol.

0,2475 g gaben 0,5643 CO_2 und 0,1032 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{18}O_5N_2S$	Gef.
C	62,53	63,18
H	4,30	4,66

Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot gefärbt.

Alkalien und Mineralsäuren verseifen das Triacetat zur freien Aminodioxyverbindung, die außerordentlich luftempfindlich ist. In reinem Zustande konnten wir sie nicht erhalten.

2-Amino-[lin. (benzo-naphtho)-parathiazin] (XII).

Fein gepulvertes *Acetylamidobenzonaphthothiazinchinon* wird mit Zinnchlorür–Eisessig im Überschuß 10 Stunden im Wasserbad erhitzt. Allmählich löst sich das Acetat; aus der roten Lösung fallen dann später goldglänzende Krystalle aus, in denen ein Zinndoppelsalz der Aminoverbindung vorliegt. Es tritt also gleichzeitig Verseifung und Reduktion ein.

Zur Entfernung des Zinns wird das Salz mit einer starken Schwefelnatriumlösung, unter Zugabe von etwas Alkohol, einige Zeit gekocht. Nach dem Verdünnen mit Wasser filtriert man das in gelblichen Flocken ausgeschiedene Amin ab, wäscht es gründlich mit Wasser, löst in Eisessig und fällt das salzsaure Salz durch Zugabe von rauchender Salzsäure aus.

Schwach olivgrün gefärbte Kryställchen, die sich beim Stehen an der Luft dunkel färben. In Wasser schwer löslich.

0,1969 g gaben 0,4549 CO_2 und 0,0800 H_2O.

0,1265 g „ 0,0594 AgCl und 0,0993 $BaSO_4$.

	Ber. für $C_{16}H_{12}N_2S.HCl$	Gef.
C	63,87	63,26
H	4,36	4,56
Cl	11,79	11,61
S	10,66	10,78

Digitized by Google

Die freie Amidoverbindung, aus dem Chlorhydrat mit Ammoniak bei Gegenwart von Alkohol gewonnen, stellt ein gelb gefärbtes Pulver dar, das sich an der Luft rasch grün und später dunkel färbt. Sie schmilzt bei 280° unter Zersetzung; vorher findet Sinterung und Dunkelfärbung statt. Aus der violett gefärbten Lösung in konz. Schwefelsäure fällt auf Wasserzusatz ein schwarzer Stoff aus.

Acetylverbindung. Aus dem Chlorhydrat durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt. Krystallisiert aus Eisessig in grünstichig gelben Krystallen, die sich von 278° ab dunkler färben und bei 285° unter Zersetzung schmelzen.

0,1088 g gaben 0,2805 CO_2 und 0,0487 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{14}ON_2S$	Gef.
C	70,54	70,31
H	4,61	5,01

lin. (Benzonaphtho)-2-thiazim (XV).

Das salzsaure Salz des Aminothiazins wurde in 50prozentigem Alkohol verteilt und Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion zugefügt. Durch die siedende Flüssigkeit wurde 4 Stunden lang ein Luftstrom geleitet, wobei die grüne Verbindung in eine blauschwarze überging. Zur Reinigung wurde sie mehrmals mit Alkohol ausgezogen und dann aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Blauschwarze, kleine Kryställchen, die oberhalb 260° erweichen und bei 290° unter Zersetzung schmelzen. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln, von Nitrobenzol abgesehen, schwer löslich.

0,1342 g gaben 0,3576 CO_2 und 0,0504 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{10}N_2S$	Gef.
C	73,24	72,68
H	3,84	4,20

Mit alkoholhaltiger, alkalischer Hydrosulfitlösung erwärmt, wird das Thiazim in das *Amino-[benzonaphthothiazin]* zurückverwandelt.

(Geschlossen den 18. März 1922.)

Digitized by Google